



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0302176-9 A**

(22) Data de Depósito: 30/06/2003
(43) Data de Publicação: 11/10/2005
(RPI 1814)



(51) Int. Cl.⁷:
C08F 2/02
C08F 2/04

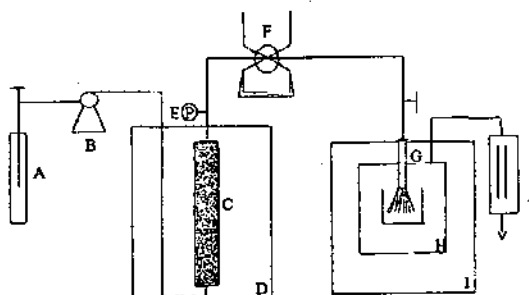
(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR E DE POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E/OU FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES E SEU USO**

(71) Depositante(s): COPPE/UFRJ-Coordenação dos Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (BR/RJ)

(72) Inventor(es): José Carlos Costa da Silva Pinto, Cláudio Dariva, José Vladimir de Oliveira

(74) Procurador: Joubert Gonçalves de Castro

(57) Resumo: "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR E DE POLIMERIZAÇÃO UTILIZANDO FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E/OU FLUIDOS A ALTAS PRESSÕES E SEU USO". A inovação ora proposta descreve um processo de obtenção de catalisador químico suportado em resina polimérica, com morfologia e distribuição de tamanhos controlados, utilizando fluidos supercríticos e/ou fluidos a altas pressões, seu uso na indústria de polimerização e na indústria química em geral.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"Processo de Obtenção de Catalisador e de Polimerização
Utilizando Fluidos Supercríticos e/ou Fluidos a Altas
Pressões seu Uso".

5 CAMPO TECNICO

A inovação ora proposta descreve um processo de
obtenção de catalisador químico suportado, utilizando
fluidos supercríticos e/ou fluidos a altas pressões, seu
uso na polimerização de olefinas e na indústria química em
10 geral.

O tamanho e a geometria das partículas
frequentemente são os fatores chave para o uso de
diferentes materiais orgânicos e inorgânicos. Por exemplo,
microesferas poliméricas e espumas microcelulares são
15 caracterizadas por escalas de comprimento da ordem de 1-
10µm. Microesferas são de interesse como fase estacionária
para cromatografia, como adsorventes, suportes catalíticos
e veículos para liberação de drogas. Espumas microcelulares
são de interesse como membranas, filtros e eletrodos
20 porosos (Dixon et al., 1993).

Frequentemente, o tamanho e distribuição de
tamanhos de partículas não são aqueles desejados para
subseqüente uso destes materiais e, portanto, operações de
cominuição e recristalização são realizadas em larga escala
25 nas indústrias farmacêuticas, químicas e de polímeros,
entre outras (Gallagher et al., 1989).

As técnicas utilizadas para adequação do tamanho,
forma e distribuição de tamanho de partículas dentro de uma
dada especificação são muitas e variam de acordo com as
30 características do produto que está sendo processado.
Dentre as mais comuns pode-se citar:

- *spray drying*: nesta técnica uma solução contendo o soluto é borrifada dentro de uma corrente com gás quente, vaporizando o solvente e precipitando o soluto. Se produtos termolábeis estão sendo processados, podem
5 ocorrer significativas alterações na qualidade dos mesmos.

- *moagem*: existem várias ramificações desta técnica; porém, o controle da forma e da distribuição de tamanho das partículas obtidas é muito difícil e partículas muito pequenas ($<10\ \mu\text{m}$) são difíceis de serem alcançadas.

10 - *recristalização*: a idéia básica é precipitar o produto a partir de uma solução. A precipitação pode ser induzida termicamente (utilizando a dependência da solubilidade com a temperatura) ou através da adição de um anti-solvente, o qual é solúvel com o solvente, mas não com
15 o soluto. Nas técnicas de recristalização é necessário um passo adicional para a remoção do solvente residual, principalmente quando se trata de compostos de interesse alimentício e farmacêutico.

- *formação in situ*: dentre estas técnicas
20 enquadram-se as polimerizações em suspensão, em emulsão e em dispersão, onde a idéia é formar a partícula de polímero dentro de uma determinada especificação. O problema que surge é o controle apropriado da distribuição de tamanhos. Muitas vezes é possível controlar o tamanho médio, mas com
25 uma distribuição de tamanhos muito larga (emulsão ou suspensão). Outras vezes obtêm-se partículas com distribuição de tamanhos muito estreita em torno de valores médios que não são muito atrativos do ponto de vista prático (dispersão).

30 Na indústria de polímeros o controle da morfologia das partículas é uma questão ainda mais relevante e, muitas vezes, a aplicação final do produto é

ditada por esta propriedade. O controle da morfologia das partículas formadas não pode ser realizada de forma eficiente em processos convencionais de polimerização com a tecnologia atualmente existente e, neste sentido, tal
5 tópico vem sendo investigado em muitas pesquisas acadêmicas e industriais.

Dentre os polímeros de importância comercial, as poliolefinas (polietileno e polipropileno, em particular) são certamente as resinas poliméricas de maior relevância.
10 Poliolefinas são usadas em praticamente todos os ramos da engenharia, incluindo aplicações que vão desde sacos plásticos e garrafas até plásticos de engenharia para a indústria automobilística e aeroespacial. No Brasil, em particular, a indústria de poliolefinas é a mais importante
15 no ramo de polímeros, contando com empresas produtoras em todos os pólos industriais do país e com projeto para instalação de novas plantas no Rio, São Paulo, Camaçari e Triunfo.

Após a introdução de catalisadores do tipo
20 metalocênicos nos últimos anos, a polimerização de olefinas recebeu um novo impulso. Tais catalisadores, assim como os tradicionais catalisadores Ziegler-Natta, podem ser impregnados em um suporte poroso e introduzidos no reator de polimerização. Como resultado, obtêm-se maiores taxas de
25 reação e produtos com melhores propriedades morfológicas. A descoberta de catalisadores metalocênicos aumentou ainda mais o interesse por tal tipo de polimerização, por possibilitarem a formação de produtos com características totalmente distintas, abrindo novas portas no já bastante
30 concorrido mercado de polímeros.

Os suportes mais comuns onde são impregnados os catalisadores são sílica, alumina e cloreto de magnésio e

óxidos de cromo. Os processos normalmente utilizados para a produção destes suportes na forma particulada (usualmente spray drying) levam à formação de partículas com larga distribuição de tamanhos e com controle morfológico pouco preciso. No que tange à morfologia destas partículas, o quadro é ainda mais complexo, pois diversos tipos de morfologia são obtidos. Esta é uma variável muito relevante na polimerização de olefinas, pois dependendo da morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas catalisadoras, produtos com características completamente distintas são obtidos. Outro aspecto a ser ressaltado é que o processo de produção do suporte impregnado é realizado em várias etapas: produção do suporte, purificação do suporte e impregnação do catalisador. Chama-se a atenção também para o fato de que, como estes catalisadores são extremamente reativos, uma "polimerização branda" ("pré-polimerização") é realizada antes de introduzi-lo no reator de polimerização, a qual adiciona uma nova etapa no processo.

As primeiras observações sobre a possibilidade de obter micropartículas a partir de um fluido supercrítico são devidas a Hannay e Hogarth (1876), os quais observaram que o soluto presente na solução precipitava quando a pressão do sistema era reduzida, levando a partículas com distribuição de tamanho e morfologia substancialmente diferentes daquelas do material original. Porém, apenas em 1984, Krukonis demonstrou a potencialidade de se trabalhar com fluidos supercríticos para processar uma variedade de sólidos difíceis de cominuir. A grande vantagem de usar fluidos supercríticos é a possibilidade de produzir fases sólidas com morfologia única em condições de processo relativamente amenas. Existem atualmente duas rotas básicas para a formação de partículas usando fluidos supercríticos: a rápida expansão de soluções supercríticas (RESS - Rapid

Expansion of Supercritical Solutions) e a precipitação utilizando o fluido supercrítico como antissolvente (GAS - Gas Anti-Solvent ou PCA - Precipitation in Compressed Anti-solvent), as quais são detalhadas a seguir:

5 Rápida Expansão de Soluções Supercríticas (RESS)

Neste processo o sólido a ser processado, geralmente um soluto não volátil, é primeiro dissolvido em um fluido supercrítico ou em um fluido em pressões elevadas. A solução resultante é altamente compressível na vizinhança do ponto crítico do solvente. Devido a esta alta compressibilidade, a densidade, e então o poder solvente de um fluido supercrítico, pode ser ajustado entre a de um gás e a de um líquido com moderadas mudanças na pressão. A expansão da solução supercrítica, pela redução de pressão, leva à perda do poder solvente do fluido e o soluto precipita (Tom et al., 1993).

A razão da solubilidade real para a solubilidade predita admitindo-se gás ideal (incremento de solubilidade), para a mesma temperatura e pressão, pode ser da ordem de 10^6 para misturas diluídas de solutos não voláteis em fluidos supercríticos. Por causa deste alto incremento de solubilidade, a expansão da solução supercrítica pode levar a altas supersaturações. Além disto, a redução de pressão é um mecanismo de perturbação mecânica que ocorre em velocidades da magnitude da velocidade do som, favorecendo o rápido alcance de condições uniformes dentro do fluido expandido. A combinação destas duas propriedades leva à formação de partículas com tamanho submicroscópico e com estreita distribuição de tamanhos (Tom e Debenedetti, 1991).

Rápidas expansões (tempos da ordem de 10^{-5} s) podem ser facilmente atingidas em capilares ou orifícios,

através dos quais ocorre a queda da pressão. Assim, estas altas taxas de supersaturação são geradas não por mudanças na temperatura do fluido (a qual inevitavelmente leva a não uniformidades no fluido), mas por mudanças de pressão

5 (Mohamed et al., 1989).

A escolha do solvente supercrítico é função do material a ser processado. Muitas vezes a solubilidade de compostos, como polímeros de alto peso molecular, em alguns fluidos supercríticos como o CO_2 , é muito baixa. Porém,

10 para estes casos pode-se utilizar solventes gasosos (em condições ambientes) que possuam uma maior afinidade com tais compostos. Outra alternativa é a adição de um co-solvente líquido; entretanto, acarreta na necessidade de um tratamento posterior para remoção de tal composto.

15 A idéia básica da RESS é dissolver o soluto a alta pressão, explorando o poder solvente do fluido supercrítico, e precipitá-lo mecanicamente (pela rápida expansão), explorando a alta compressibilidade do solvente. Em geral, este processo não envolve solventes orgânicos

20 líquidos ou altas temperaturas, levando a um produto livre de solventes e em uma única etapa (Debenedetti et al., 1993).

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático de um processo de RESS em escala de bancada. Valores típicos de

25 operação são: vazão de solvente de $20\text{-}80 \text{ litros.h}^{-1}$ e em torno de 1g.h^{-1} de produto sólido, sendo o último função da solubilidade do sólido no fluido supercrítico. O equipamento é composto basicamente de duas unidades: uma de extração e outra de precipitação, onde a unidade de

30 extração é composta por (A) reservatório de solvente; (B) por um sistema para bombeamento do fluido que pode ser um bomba de HPLC ou uma bomba de seringa; (C) pelo extrator (pode ser uma coluna de aço inox ou uma autoclave), o qual

contém o soluto a ser extraído e precipitado. Geralmente, o soluto é empacotado juntamente com anéis de vidro para evitar o arraste do mesmo pela solução; (D) sistema para controlar a temperatura, que pode ser um banho termostático ou uma resistência elétrica ou ainda uma camisa com banho de recirculação externa, dependendo da faixa de temperatura de interesse; (E) por um controlador/medidor de pressão, que pode ser uma válvula micrométrica na saída do extrator ou um regulador de pressão, juntamente com um transdutor de pressão para monitoramento dos dados; (F) por uma seção de amostragem, que pode ser um tubo em U, a partir do qual determina-se a solubilidade gravimetricamente, ou uma válvula de seis vias acoplada a um cromatógrafo.

A unidade de precipitação é composta pelo sistema de expansão (G), que pode ser um orifício ou capilar. Este deve ser aquecido para evitar um congelamento durante a expansão (efeito Joule-Thompson); por uma célula de expansão (H), a qual via de regra contém uma válvula micrométrica na saída para controle da pressão de pós expansão, com um banho (I) para controlar a temperatura de pós-expansão e por um medidor de fluxo (J) que pode ser um bolhômetro, rotâmetro ou outro equipamento para este fim.

Após as partículas terem sido precipitadas, uma série de análises deve ser conduzida para caracterização das mesmas. Em geral, para a determinação do tamanho das partículas é utilizado microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV); para a morfologia, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Peso molecular e polidispersão de materiais poliméricos são determinados por cromatografia de permeação de gel (GPC). Análises da cristalinidade dos materiais obtidos são realizadas através de técnicas de difração de raios X e DSC (differential scanning calorimetry).

O primeiro trabalho sobre RESS foi reportado por Krukonis (1984), onde o autor obteve micropartículas de uma grande variedade de materiais: catalisadores orgânicos, polímeros, compostos farmacêuticos intermediários e biológicos, compostos inorgânicos e surfactantes. Krukonis centrou seu estudo no potencial de redução no tamanho das partículas, porém seu trabalho abriu perspectivas de aplicações em diversas áreas da ciência.

A Tabela 1 apresenta uma compilação dos trabalhos reportados na literatura sobre RESS.

Tabela 1. Formação de Micropartículas utilizando RESS.

Material	Fluido Supercrítico	P expansão (bar)	T Pré-Exp (°C)	Ref.
Inorgânicos/Cerâmicos				
Isopropóxido de alumínio	Etileno	345	*	1
SiO ₂	Água	580-590	450-470	2
GeO ₂	Água	580	445-475	3
ZrO(NO ₃) ₂	Etanol	175	375	4
<i>Polycarbosilane</i>	Pentano	102-238	250-375	5
α - Al ₂ O ₃	Água	300	*	6
Orgânicos / Farmacêuticos				
Ferroceno	CO ₂	345	*	1
Dodecanolactano	CO ₂	345	*	1
β - estradiol	CO ₂	345	*	1
Lecitina	CO ₂	345	*	1
Fenacetina	CO ₂	600	*	7
	CHF ₃	500	*	7
Lovastatina	CO ₂	*	*	8
	CO ₂	379	105-135	9,23
Naftaleno	CO ₂	148-362	110-170	9
		até 600	até 313	27
Fenantreno	CO ₂	280-375	100-140	10
	CHF ₃	200-280	100-140	10
	CO ₂	170	*	16
β - caroteno	Etileno	306	*	11

Griseofulina	CHF ₃	180-220	60-150	12
Progesterona	CO ₂	130-250	35-42	13
Medroxy-progesterona	CO ₂	130-250	35-42	13
Cafeína	CO ₂	105-223	92	14
Ácido Salicílico	CO ₂	150-287	92	14
Ácido Benzoico	CO ₂	até 600	até 313	27
Antraceno	CO ₂	142-272	92	14
	CO ₂	220	110	15
	CO ₂	170	*	16
Teofilina	CO ₂	150-300	92	15
Naproxeno	CO ₂			
Colesterol	CO ₂	até 600	até 313	27
Cyclosporine	CO ₂	250	50-100	25

Tabela 1 (Continuação) - Formação de Micropartículas utilizando RESS.

Material	Fluido Supercrítico	P expansão (bar)	T Pré-Exp (°C)	Ref.
Polímeros				
Polipropileno	Propileno	241	*	1
	Pentano	170	200-400	4
Poliestireno	Pentano	170	200-350	3,4
	CHClF ₂	107-276	110-130	20
	CHClF ₂	159-276	110	21
Poli-fenilsulfona	Propano	170	150	3
Poli-(metacrilato de metila)	Propano	170	125-300	3,4
	CHClF ₂	83-200	110-130	19
	CHClF ₂	159-276	90-130	20
Poli (metacrilato de etila)	CClF ₃	207-276	90-130	20
Poli-1-buteno	CO ₂	552	80	17
Poli-caprolactona	CO ₂	414	80	17
	CHClF ₂	138-207	90-145	20
	CHClF ₂	151-310	110-130	21
Poli-etileno succinato	CO ₂	276	80	17
Poli-hexametileno sebacato	CO ₂	414	80	17
Poli (L)-ácido láctico	CO ₂	190-210	90-115	24
	CO ₂ /CHClF ₂	190-210	84-130	19
Poli (D,L)-ácido láctico	CHClF ₂	110-150	207-345	21
	CO ₂	200-250	100-110	23
Acetato de celulose	Pentano	170	230	18
Poli-etileno glicol	CO ₂	*	45	28
Poli (acrilato de	CO ₂	207	45-105	22

1,1,2,2tetrafluoro-decila)

Sistemas com dois solutos

Poli (cloreto de vinila)/ KI	Etanol	170	350	3
SiO ₂ /KI ou NaCl	Água	580	500	3
Pireno / Poli L-ácido láctico	CO ₂	200-210	107-110	19
Lovastatina / Poli L,D-ácido láctico	CO ₂	200-250	75-85	23
Naproxeno / Poli L-ácido láctico	CO ₂	170-200	90-115	24
Lipaases /PEG; /PMM; /PPG; /Poli L-ácido láctico	CO ₂	100-200	25-60	26
Naproxeno / Poli L-ácido láctico	CO ₂	170-200	90-115	24
Naproxeno / Poli L-ácido láctico	CO ₂	170-200	90-115	24

¹Krukoniš (1984), ²Matson et al. (1986a), ³Petersen et al. (1986), ⁴Matson et al. (1987a), ⁵Matson et al. (1986b), ⁶Brand e Miller (1988), ⁷Loth e Hemgesberg (1986), ⁸Lason e King (1986), ⁹Mohamed et al. (1989), ¹⁰Halverson (1989), ¹¹Chang e Randolph (1989), ¹²Revechon et al. (1995), ¹³Kikic et al. (1997), ¹⁴Subra e Debenedetti (1996), ¹⁵Gerber et al. (1996), ¹⁶Nagahama e Liu (1997), ¹⁷Lele e Shine (1990), ¹⁸Petersen et al. (1987), ¹⁹Tom et al. (1994), ²⁰Lele e Shine (1992), ²¹Lele e Shine (1994), ²²Mawson et al. (1995), ²³Tom et al. (1993), ²⁴Kim et al. (1996), ²⁵Young et al. (2000), ²⁶Mishima et al. (2000), ²⁷Turk (1999), ²⁸Mishima et al. (1998).

* não reportado.

¹⁵ Krukoniš (1984) apontou as potencialidades desta técnica ao estudar a precipitação de dodecanolactana, lecitina, polipropileno, β -estradiol e ferroceno empregando fluidos supercríticos. O fluido utilizado foi o CO₂ para todos os solutos exceto para o polipropileno, cujo solvente foi o propileno. A temperatura e pressão de extração foram mantidas em 328K e 345bar, respectivamente (413K e 241bar para o polipropileno). Análises de microscopia ótica e eletrônica indicaram que os sólidos precipitados, reduzindo-se a pressão até a pressão atmosférica, apresentaram mudanças significativas quanto a morfologia e

11/68

tamanho de partículas em relação ao material original. β -estradiol precipitou como partículas de $1\mu\text{m}$, enquanto o material original consistia de partículas com distribuição de tamanhos altamente não-uniformes, variando de poucas micras até $100\mu\text{m}$. A precipitação de lecitina e ferroceno resultou em partículas de uma ordem de magnitude menor do que o material carregado no extrator. Dodecanolactana exibiu um moderado decréscimo em tamanho de partícula e, em adição, um formato altamente específico na forma de agulhas de $1\mu\text{m}$ de diâmetro e $30\mu\text{m}$ de comprimento. Polipropileno, por outro lado, exibiu uma significativa mudança em morfologia, a partir de grandes esferas foram precipitadas partículas no formato de fibras, com uma modesta redução no tamanho das partículas.

Matson et al., (1986a,b e 1987a,b) conduziram uma série de investigações sobre extração e precipitação de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Pós cerâmicos foram extraídos com água supercrítica e expandidos rapidamente a partir de pressões da ordem de 580 bar e temperaturas de pré-expansão de 723K. O tamanho das partículas e características de aglomeração foram sensíveis à concentração inicial de sílica e também à presença de soluções de sais (KI, NaCl) na mistura supercrítica. A morfologia foi altamente alterada quando se variou a temperatura de pré-expansão em apenas 30K: a partir de aglomerados de $5\mu\text{m}$ foram formados filmes amorfos de $1\mu\text{m}$ de espessura e esferas de $1\mu\text{m}$ de diâmetro. Os materiais orgânicos estudados incluíram poliestireno, polipropileno e poli-metacrilato de metila com pentano e propano como solventes. De particular interesse nestes estudos foi a observação de que a morfologia dos produtos obtidos foi extremamente sensível à temperatura de pré-expansão. Por exemplo, na precipitação de poliestireno, fibras de $1\mu\text{m}$ de

diâmetro e 100-1000 μ m de comprimento foram obtidas quando a temperatura de pré-expansão foi próxima ao ponto de amolecimento (443K), enquanto para temperaturas maiores, esferas da ordem de 20 μ m foram obtidas. Experimentos com a

5 câmara de pós-expansão sob vácuo sugeriram que a pressão de pós-expansão afetaria a morfologia das partículas precipitadas.

Mohamed et al. (1989) realizaram um estudo sistemático do efeito da temperatura de pré e pós-expansão e concentração (fração molar) de naftaleno no processo de precipitação deste soluto a partir de CO₂ supercrítico. A extração foi realizada na faixa de pressão entre 220 e 360 bar e temperatura entre 35 a 55°C. Para a rápida expansão da solução supercrítica foi utilizado capilar de 25 μ m de

10 diâmetro interno e 0,25mm de comprimento.

A temperatura de pré-expansão (TP) revelou um efeito de interação com a concentração do soluto (fração molar) na fase supercrítica. Para o nível inferior de concentração (0,026) um aumento da TP de 135 para 170°C

20 resultou em partículas maiores (30-135 para 36-225 μ m), enquanto uma redução de 135 para 110°C resultou em partículas de menor tamanho (30-135 para 8-75 μ m). No nível de maior concentração (0,0573) a TP teve pouco ou nenhum efeito sobre o tamanho das partículas formadas. A

25 temperatura de pós-expansão (TE) apresentou efeito similar para ambas alta e baixa concentração de naftaleno. Reduzindo-se a TE (45 para 8°C), menores partículas foram precipitadas.

O aumento da concentração de naftaleno na fase

30 supercrítica levou à produção de partículas de menor tamanho. Isto provavelmente é devido ao fato de que o aumento da concentração de naftaleno antes da expansão leva a maiores razões de supersaturação. O aumento da pressão de

pós-expansão (PE) entre 18 e 78 bar não apresentou efeitos significativos no tamanho das partículas, sugerindo que não é necessário descomprimir o fluido até a pressão ambiente para obter pequenas partículas.

- 5 Análises de difração de raio X indicam que a estrutura do material precipitado é idêntica àquela do material original e que os mesmos retêm a cristalinidade.

- Chang e Randolph (1989) estudaram a extração e precipitação de β -caroteno com CO_2 , etano e etileno supercríticos. O aparato utilizado para a expansão foi uma válvula micrométrica aquecida seguida de um tubo em U para a coleta do material precipitado. Análises de difração de raios X mostraram que as partículas produzidas a partir de etano e etileno supercríticos retiveram a cristalinidade, enquanto aquelas produzidas a partir de CO_2 supercrítico não, provavelmente devido ao CO_2 supercrítico reagir com o β -caroteno para produzir alguma substância relacionada ao composto epóxi. Foram realizados estudos para verificar a quantidade máxima de co-solvente, que poderia ser adicionado ao fluido primário, que possibilitasse a expansão da mistura solvente em uma única fase vapor. Este estudo foi realizado devido ao fato de que a cristalinidade e tamanho das partículas formadas na expansão é provavelmente função da taxa de nucleação e esta pode ser controlada pela concentração do soluto na fase supercrítica. Se ocorrer a expansão em duas fases, provavelmente maiores produtividades seriam alcançadas, porém isto resultaria em uma larga distribuição no tamanho das partículas.

- 30 Lele e Shine (1990, 1992, 1994), conduziram uma série de experimentos com polímeros poli-caprolactona, poli-metacrilato de metila, poli-metacrilato de etila e poliestireno utilizando como fluido supercrítico o

clorodifluormetano. Como sistema de expansão os autores utilizaram orifícios ($\phi = 30-50 \mu\text{m}$). O objetivo principal destes trabalhos foi a investigação da morfologia das partículas precipitadas: fibras e esferas. Os resultados obtidos indicaram que o aumento da temperatura de pré-expansão e/ou a concentração do polímero no fluido supercrítico leva à formação de partículas com o formato de fibras. Nestes trabalhos os autores utilizaram diferentes sistemas para solubilizar o polímero no fluido supercrítico: nos trabalhos de 1990 e 1992, foram utilizados extratores com o polímero empacotado, enquanto que no último foi utilizada uma autoclave juntamente com uma célula de volume variável com visor de safira, a qual permitiu a medida do equilíbrio de fases entre o polímero e o fluido supercrítico, assegurando desta forma, que a solução estava em uma única fase antes da expansão. Os autores correlacionaram as morfologias obtidas com a localização onde ocorre a separação de fases. Quando esta separação ocorre antes da entrada do capilar, o tempo para a expansão é maior e estruturas de maior tamanho podem ser formadas antes que ocorra a vitrificação da fase polimérica; tal fato favorece a formação de fibras. Quando a solução separa de fases dentro do capilar ou na saída deste, tempos muito curtos para a precipitação são encontrados, impossibilitando o crescimento ou deformação das partículas poliméricas; neste caso esferas e micropartículas são formadas.

Tom et al. (1994) estudaram a solubilização e extração de poli(L-ácido láctico) com CO_2 como solvente primário e CHClF_2 como cossolvente (10 a 40% em peso). Para a medida da solubilidade foi utilizada uma válvula de seis vias com um *looping* de volume determinado. O soluto foi coletado após evaporação dos solventes e analisado por cromatografia HPLC. Para a expansão foram utilizados um

orifício (diâmetro de 27,4 μ m e L/D=9.4) e capilares (tubos de sílica L/D entre 100 e 500). As variáveis estudadas foram: dimensão e tipo dos expansores, pressão de extração (165-240 bar), temperatura de pré-expansão (80-145°C),
5 temperatura de pós expansão (12-45°C) e conteúdo de CO₂ na mistura solvente, enquanto foi mantida constante a pressão de pós expansão (< 5bar) e a temperatura de extração (55°C) para todos os experimentos.

A expansão das partículas de poli(L-ácido láctico)
10 através do orifício resultou em uma larga faixa de morfologias, incluindo micropartículas (material não esférico de formato poliédrico), microesferas, aglomerados e dendrites. Dendrites (formato de escamas) foram formadas para condições do processo em que as concentrações do
15 polímero eram as mais altas (maiores pressões de extração e/ou alta porcentagem de CHClF₂, >25% em peso) para uma larga faixa de temperatura de pré e pós expansão. O tamanho das dendrites (maiores que o diâmetro do orifício) indicam que elas foram formadas fora do orifício. Microesferas e
20 micropartículas foram formadas quando a temperatura de pré expansão estava na faixa de 100 a 120°C, temperatura de pós expansão entre 25 e 40°C e conteúdo de cossolvente menor do que 25% em peso. Variando-se a concentração de cossolvente pode-se obter diferentes tamanhos de microesferas. Em
25 vários experimentos formaram-se partículas com diferentes morfologias concomitantemente (dendrites, micropartículas e microesferas). Os autores concluíram que o controle da morfologia das partículas é muito difícil quando se utiliza orifícios para a expansão, devido a precipitação ocorrer
30 fora deste, onde o fluido expandindo mistura-se com o gás da câmara. Com a expansão, o jato desacelera para velocidades subsônicas e uma série de ondas de choques ocorrem, fazendo com que as partículas aglomerem e formem as mais diferentes morfologias e tamanhos.

35 Capilares são de interesse no RESS pelo fato de

se poder controlar o processo de expansão. As maiores razões L/D dos capilares em relação aos orifícios levam a maiores quedas de densidade dentro do aparato de expansão e assim, formação de partículas sob condições mais controláveis. Em capilares, raramente dentrites foram formadas e, quando aconteceu, o tamanho das mesmas foi bem menor que daquelas formadas a partir do orifício. Foram utilizados capilares com diâmetro interno de 30 e 50 μm , variando-se a razão L/D entre 167-500 e 120-300, respectivamente.

Mawson et al. (1995) investigaram a formação de micropartículas de poli-acrilato de 1,1,2,2 tetrahidrofluoro-decila) utilizando como solvente o dióxido de carbono. Os autores realizaram estudos de equilíbrio de fases neste sistema e correlacionaram as propriedades das partículas resultantes com tais dados. Segundo os autores, a morfologia dos polímeros precipitados está diretamente relacionada com o local onde ocorre a precipitação no sistema de expansão, dando suporte ao trabalho apresentado por Lele e Shine (1994). Quando a densidade na entrada do sistema de expansão é baixa, a separação de fases ocorre mais cedo, proporcionando um tempo maior para as partículas crescerem e coalescerem, levando à formação preferencial de fibras. Quando a densidade era alta ou, em outras palavras, o sistema encontrava-se na região de uma fase longe do ponto de separação de fases (*cloud point curve*), houve uma tendência para a formação preferencial de microesferas e micropartículas.

Kikic et al. (1997) estudaram a solubilidade e precipitação de dois esteróides (progesterona e acetato de medroxyprogesterona) a partir de CO_2 supercrítico. Os autores investigaram o efeito do diâmetro do orifício de expansão (30 e 100 μm), pressão de extração (130 a 250 bar)

17/68

(em última análise concentração do soluto), temperatura de pré-expansão (30-42 °C), pressão de pós expansão (1 a 50 bar) e temperatura de pós-expansão (40 a 60 °C) sobre o tamanho e distribuição de tamanhos das partículas precipitadas.

Quando um bocal de 30 μm foi utilizado, o diâmetro médio das partículas obtidas foi em torno de 4,1 μm contra 7,5 μm para um bocal de 100 μm . Além disto, a distribuição dos tamanhos das partículas para o bocal de menor diâmetro foi bem mais estreita.

Um aumento da pressão de extração leva a uma maior concentração do soluto na fase supercrítica. Isto implica em maiores supersaturações devido a maiores taxas de nucleação, acarretando em partículas de menor tamanho. Aumentando a pressão de 130 para 250 bar (composição molar de $4,55 \times 10^{-2}$ para $1,35 \times 10^{-4}$), observa-se um decréscimo do diâmetro médio de 7,5 para 6,0 μm .

A pressão de pós expansão influenciou não somente o diâmetro médio das partículas, mas também a morfologia das mesmas. O decréscimo de 50 bar para 1 bar diminuiu o tamanho de 9,1 para 7,5 μm em diâmetro, sendo que a distribuição de tamanhos foi aproximadamente a mesma. Quando a pressão de pós expansão foi de 50 bar, estruturas de dentrite (escamas) foram obtidas, enquanto para a pressão de 1bar, estruturas prismáticas foram precipitadas. As estruturas de dentrites foram formadas por crescimento e coagulação de partículas primárias.

O aumento na temperatura de pós expansão apresenta um efeito negativo no tamanho das partículas. Este efeito foi mais claramente pronunciado na pressão de pós expansão de 1bar. Ao contrário da pressão de pós expansão, que não apresentou efeito na distribuição de tamanhos de partículas, o aumento na temperatura de pós expansão leva a uma distribuição de tamanhos mais uniforme.

Foi comparado o desempenho do processo de RESS com uma técnica convencional de moinhos a jato. O processo convencional produz partículas de 7,5 μm e o processo RESS de 4,5 μm de diâmetro médio. Além disto, a distribuição das partículas obtidas pelo processo RESS é bem mais estreita que daquela do processo de moinhos a jato. Também a área específica das partículas foi de 2,08 e 1,45 m^2/g obtidas pelo RESS e moinhos a jato, respectivamente, o que implica num aumento de cerca de 40%.

De particular interesse para a presente patente é o estudo de Robertson et al. (1997). Os autores realizaram experimentos para estudar a recristalização de dois compostos farmacêuticos (não mencionados no trabalho) a partir de CO_2 supercrítico. Um dos parâmetros investigados foi a área específica da partícula (método de BET). Manipulando-se temperatura e pressão de pós-expansão, os autores observaram pequenas variações na área específica das partículas (comparadas com aquela do material original). Porém, um aumento da concentração do soluto levou a aumentos de até 50 % na área específica dos pós obtidos. Tal aspecto é relevante quando se considera tais compostos como suportes catalíticos. É interessante comentar que os experimentos que levaram a partículas de maior área específica não foram aqueles que apresentaram as partículas de menor tamanho, indicando que pode estar havendo um aumento de porosidade nos produtos formados.

Young et al. (2000) investigaram a precipitação de *ciclospirina*, uma droga insolúvel em água. Para evitar a aglomeração das partículas, a solução foi borrifada dentro de uma solução aquosa com surfactante. A estabilização estérica impediu a aglomeração e crescimento das partículas do fármaco. Comparativamente aos experimentos onde a solução foi borrifada diretamente no ar (sem a solução com

surfactante), as partículas produzidas foram menores e menos aglomeradas.

Fluidos Supercríticos como Anti-Solventes

Uma necessidade básica no processo de RESS é que
5 o material sólido a ser recristalizado se dissolva no fluido supercrítico em uma quantidade apreciável. Entretanto, apenas uma quantia muito limitada de sólidos é largamente solúvel em fluidos supercríticos (que são gasosos em condições ambientes) e, mesmo com a adição de
10 co-solventes, muitas vezes é difícil de satisfazer os requerimentos de solubilidade. Uma alternativa para recristalizar sólidos difíceis de cominuir é utilizar fluidos supercríticos como anti-solventes (Gallagher et al., 1989).

15 A idéia básica do processo é utilizar um solvente orgânico que dissolva o material a ser precipitado e um solvente supercrítico que seja parcial ou totalmente solúvel com este solvente, mas que seja insolúvel com o soluto. Assim, quando o fluido supercrítico entra em
20 contato com a solução e se mistura com a fase líquida, causando uma expansão volumétrica do solvente, há um decréscimo da energia coesiva do solvente líquido e, conseqüentemente, do seu poder de solubilização, fazendo com que o soluto precipite (Dixon et al., 1993).

25 Desta forma, esta metodologia explora a habilidade de fluidos supercríticos em dissolver líquidos orgânicos e diminuir o poder solvente dos mesmos. As limitações deste processo, ao contrário do RESS, são poucas, uma vez que basta que solvente e fluido
30 supercrítico sejam parcialmente solúveis para que ocorra a expansão do solvente líquido na presença do fluido supercrítico, causando a precipitação do soluto. Observa-

se, então, que a expansão volumétrica do líquido, quando em contato com o fluido supercrítico, torna-se a regra básica do processo. A expansão volumétrica é definida como a diferença entre o volume final e inicial dividido pelo
5 volume inicial da solução (Gallagher et al., 1989).

A maior vantagem desta técnica sobre o RESS é a magnitude de pressão utilizada, tipicamente de 5-100 bar, considerando também a possibilidade de processar uma quantidade maior de soluto. O uso de um fluido anti-
10 solvente compressível é vantajoso, quando comparado com a utilização de anti-solventes líquidos, sob o ponto de vista da recuperação do solvente e anti-solvente, secagem ou purificação do precipitado e rápidas taxas de transferência de massa entre o solvente e o anti-solvente (Dixon, 1993).

Diferentes maneiras de utilizar fluidos supercríticos como anti-solventes têm sido estudadas. Pode-se adicionar o anti-solvente sobre uma fase estacionária da solução líquida; ou ao contrário, borrifar a solução líquida dentro de uma câmara que contenha o fluido
15 supercrítico; ou ainda o anti-solvente e a solução contendo o soluto podem ser bombeadas ao mesmo tempo a um vaso precipitador. Em todos os casos é necessário, após a etapa de precipitação, um processo de limpeza com o fluido anti-solvente puro para a remoção do solvente residual presente
20 nas partículas formadas (Pallado et al., 1995).

Apesar deste processo utilizar solventes orgânicos e, desta forma, ser necessária a etapa de secagem do precipitado, a técnica de secagem utilizando fluidos no estado supercrítico é extremamente vantajosa. Como o
30 solvente líquido é solúvel no fluido supercrítico, não existe a interface líquido-vapor durante a retirada do solvente. Assim, as forças de capilaridade ou de superfície são bem menores, o que possibilita a remoção do solvente

preservando a estrutura do material precipitado (Srinivasan e Elliot, 1992).

Como comentado anteriormente, existem basicamente duas maneiras de se operar um processo com fluido supercrítico como anti-solvente: adicionando a solução ao fluido supercrítico ou o fluido supercrítico à solução. A primeira delas é comumente chamada de PCA (Precipitation in Compressed Fluids) e o segundo modo de operar, seja adicionando o antisolvente puro ou adição simultânea de anti-solvente e solução líquida, é denominado GAS (Gas Anti-Solvent).

De maneira similar ao apresentado para o processo de RESS, apresentar-se-á um diagrama esquemático da unidade experimental para o processo e, então, uma breve revisão da literatura sobre o processo.

A Figura 2 representa uma típica unidade para o processo que utiliza fluidos supercríticos como anti-solventes, onde a unidade experimental é composta por (A) reservatório de anti-solvente (fluido supercrítico); (B) reservatório de solução (soluto + solvente), quando o anti-solvente é adicionado sobre a solução líquida; este módulo (reservatório e sistema de bombeamento da solução) não está presente; (C) sistemas para bombeamento do fluido, que pode ser uma bomba de HPLC ou uma bomba de seringa; geralmente tais sistemas possuem um regulador de contra-pressão para calibrar o gradiente de pressão em relação à pressão do sistema; (D) precipitador, que é a parte principal do aparato, geralmente contendo no fundo peneiras com filtros para a coleta do material precipitado; (E) sistema para controlar a temperatura, podendo ser um banho termostático, uma resistência elétrica ou uma camisa de aquecimento com banho de recirculação externa, dependendo da faixa de temperatura de interesse; (F) uma célula de expansão, que

22/68

tem por objetivo separar o fluido supercrítico do solvente líquido, geralmente operando na temperatura do sistema e a pressão ambiente e (G) um medidor de fluxo, MT e MP sendo os mesmos respectivamente, medidores de temperatura e pressão, que pode ser um bolhômetro, rotâmetro ou outro equipamento para este fim. A unidade contém ainda controlador/medidor de pressão, que pode ser uma válvula micrométrica na saída do extrator ou um regulador de contra-pressão juntamente com um transdutor de pressão para monitoramento dos dados. Como para o caso do RESS, após as partículas terem sido precipitadas, uma série de análises deve ser conduzida para a caracterização das partículas. Em geral, para a determinação do tamanho das partículas é utilizado microscopia ótica e eletrônica de varredura e para a morfologia microscopia eletrônica de varredura (SEM). Peso molecular e polidispersão de materiais poliméricos são determinados por cromatografia de permeação de gel (GPC). Análises da cristalinidade dos materiais obtidos são realizadas através de técnicas de difração de raio X e DSC.

O trabalho pioneiro que utilizou esta técnica é devido a Gallagher et al. (1989), onde foi estudada a recristalização de um composto explosivo.

A Tabela 2 apresenta os trabalhos reportados na literatura que utilizam tal técnica, sendo que, semelhantemente à seção que tratou da técnica de RESS, os trabalhos mais relevantes são comentados. Formação de micropartículas empregando antissolventes pressurizados.

Material	Antissolvente	Solvente	Ref
Inorgânicos/Cerâmicos			
Nitroguanidina	CO ₂ , CClF ₂ , CCl ₂ F	NMP, DMF	1
Acetato de ítrio	CO ₂	DMSO	2
Acetato de zinco dihidratado	CO ₂	DMSO	3
1,3,5,7 tetranitro 1,3,5,7 tetraazaciclo octano (HMX)	CO ₂	Acetona	4

Hidroquinona	CO ₂	Acetona	5
Orgânicos / Farmacêuticos			
Insulina	CO ₂	DMF	6
	CO ₂	etanol + água	7
	CO ₂	n-hexano	21
Catalase	CO ₂	etanol + água	7
Etil hilaurionato	CO ₂	dimetil sulfóxido	8
Poliâmidas aromáticas para ligadas	CO ₂	DMSO / DMF	9
Poliâmidas aromáticas para ligadas	CO ₂	Dimetil acetamida	10
Pigmentos	CO ₂	Acetona	11
Naproxeno	CO ₂	Acetona	12
Fenantreno	CO ₂	Tolueno	13
Amoxilina	CO ₂	DMSO / DMF	20
Polímeros			
Poli L-ácido láctico	CO ₂	Acetona	14
Poli D,L-ácido láctico	CO ₂	Etanol + água	7
Poliestireno	CO ₂	Tolueno	14, 15, 16
	CO ₂	Metil-etil-cetona/tolueno	18
	1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)	Tolueno	22
Poli-acrilonitrila	CO ₂	Dimetil formamida	17
Poli (metacrilato de metila)	CO ₂	Metil-etil-cetona/tolueno	18
Acetato de Celulose	CO ₂	Metanol	19
Sistemas com dois solutos			
Catalase / poli D,L ácido láctico	CO ₂	Etanol + água	7
Insulina / poli D,L ácido láctico	CO ₂	Etanol + água	7
Naproxen / HYAFF-11	CO ₂	Dimetil sulfóxido	8
Lysosime/poly(l-lactide)(l-PLA)	CO ₂	CHCl ₃	23
/poly(DL-lactide-co-glycolide) (PGLA)			
Gentamycin,naloxone,naltrexone poly(l-lactide)(l-PLA)	/ CO ₂	CHCl ₃	24

- ¹Gallagher et al. (1989), ²Reverchon et al. (1997),
³Reverchon et al. (1997), ⁴Cai et al. (1997), ⁵Wubdoltz
(1997), ⁶Yeo et al. (1993a), ⁷Tom et al. (1993), ⁸Pallado et
5 al. (1995), ⁹Yeo et al (1993b), ¹⁰Yeo et al. (1995), ¹¹Gao
et al. (1997), ¹²Chuo et al. (1997), ¹³Berends et al.
(1996), ¹⁴Dixon et al (1993a), ¹⁵Dixon e Johnston (1993),
¹⁶Dixon et al. (1994), ¹⁷Luna Bárcenas et al. (1995),
¹⁸Mawson et al. (1997), ¹⁹Aniebo e Thies (1997),
10 ²⁰Reverchon eta al(2000), ²¹Thiering et al. (2000), ²²Tan e
Lin (2000), ²³Young et al(1999), Falk et al(1997).

Gallagher et al. (1989) estudaram a recristalização de nitroguanidina (NQ), utilizando NMP e DMF como solventes líquidos para o soluto e CO₂, clorodifluormetano (CFC-22) e diclorodifluormetano (CFC-12) como fluidos anti-solventes. O soluto em questão é um explosivo difícil de cominuir, que é comercializado em formato de agulhas de dimensão 5x100 µm em diâmetro e comprimento, respectivamente. Para aplicações em explosivos, é de interesse que as partículas sejam grandes, densas e de formato regular (microesferas ou cubos). Neste estudo o anti-solvente foi adicionado diretamente na solução líquida para precipitar o soluto.

Foi estudada a influência da concentração do soluto na solução líquida, taxa de adição de solvente e pressão final de operação (em última análise, a expansão volumétrica). De acordo com os resultados obtidos, as partículas formadas são função principalmente da taxa de adição do anti-solvente, pois no processo de recristalização com anti-solvente, o tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partículas é determinado, por um lado pelas interações entre taxa de nucleação e taxa de crescimento dos cristais e, por outro, pela taxa de supersaturação.

Quando o anti-solvente foi adicionado rapidamente (poucos segundos), pequenas (da ordem de poucas micra) e regulares partículas foram formadas. Segundo os autores, isto é devido à rápida expansão volumétrica do solvente líquido, resultante da grande quantidade de anti-solvente adicionada. Isto causa uma maior supersaturação do soluto, fazendo com que os mesmos precipitem rapidamente sem que haja um tempo excessivo para que ocorra o crescimento dos cristais. Estas pequenas micropartículas foram observadas para todos os níveis de concentração do soluto no solvente

25/68

líquido que foram estudados (1 a 10% em peso) e, também, para os três anti-solventes adicionados.

Cristais grandes e com larga distribuição de tamanho foram obtidos quando a adição foi relativamente lenta (da ordem de 5 minutos). Quando o solvente foi adicionado em etapas, várias morfologias foram obtidas. Ocasionalmente, alguns formatos diferentes foram obtidos nesta adição mais lenta de anti-solvente, tais como estrelas e flocos de neve, que provavelmente foram resultado da aglomeração de vários cristais. Quando a taxa de adição do anti-solvente foi lenta (30 minutos), grandes partículas esféricas (da ordem de 100 micra) foram formadas. Isto pode ser devido à baixa supersaturação, de forma que os poucos núcleos que se formam crescem por mecanismos difusionais, por haver ainda muito soluto na solução.

Yeo et al. (1993) estudaram a recristalização de uma proteína (insulina) em dimetilsulfóxido (DMSO) em solução com dimetilformaldeído (DMFA), utilizando como anti-solvente o CO₂. Os autores adicionaram continuamente a solução e o anti-solvente dentro da coluna, fazendo com que pequenas bolhas da solução entrassem em contato com o fluido supercrítico em excesso. Dois processos podem então ocorrer: dissolução do fluido supercrítico na bolha de líquido e evaporação do líquido dentro do fluido supercrítico, levando à precipitação de partículas de proteína secas. O CO₂ foi adicionado no extrator (8,0 SLPM) até alcançar a pressão de 86 bar e, então, a solução foi adicionada (0,3 ml/min) através de um capilar (30 µm de diâmetro). A pressão de descarga das bombas de CO₂ e da solução eram mantidas em torno de 105 bar, através de reguladores de contra-pressão. As partículas de proteína produzidas eram coletadas em um anteparo de vidro e num filtro colocados no fundo do precipitador. Em um típico

26/68

experimento de 5 mg/ml da solução, o estágio de precipitação durou cerca de 40 minutos e 25 mg de insulina foram coletadas (aproximadamente 40% do total alimentado). O estágio de secagem durou cerca de 2 horas. As partículas
5 foram examinadas por MEV e foram testadas *in vivo* em ratos.

A temperatura de operação não afetou a morfologia, mas reduziu significativamente o tempo necessário para a secagem: 1h para 35 °C contra 2h para 25 °C, além de proporcionar um maior grau de redução do
10 solvente na partícula final. A concentração de proteína na solução também não exerceu influência no tamanho ou morfologia das partículas precipitadas. Partículas esféricas de diâmetro médio em torno de 2 a 3 µm foram obtidas, sendo que 90% delas tinham diâmetro menor do que 4
15 µm e 10% menor do que 1 µm. Os testes *in vivo* indicaram que todas as proteínas processadas mantiveram a sua atividade.

Tom et al. (1993) avaliaram a recristalização de insulina e catalase utilizando CO₂ como anti-solvente e uma mistura de etanol e água (90% -10% em peso) como solvente
20 líquido. Os experimentos foram realizados a 35 °C e 90 bar em pressão, a qual era mantida através de reguladores de contra-pressão. A solução contendo a proteína (10% em peso) e o CO₂ eram bombeados co-correntemente dentro do vaso precipitador com o anti-solvente em excesso. A solução era
25 injetada através de um capilar de 20 µm de diâmetro e 0,24 mm de comprimento. As partículas eram coletadas em anteparos de vidro e filtros colocados no fundo do vaso precipitador. As partículas de catalase formadas foram de formato esférico ou retangulares de aproximadamente 1µm de
30 diâmetro (o material original consistia de partículas variando de 150 a 300 µm). Dois tipos de partículas de insulina foram precipitadas: microesferas (<1µm) e agulhas (1µm de diâmetro e 5µm de comprimento).

Pallado et al. (1995) estudaram a cristalização do etil hilaurionato (HYAFF-11) utilizando DMSO (dimetil sulfóxido) como solvente líquido e CO₂ como anti-solvente. O ácido hilauriônico é um polissacarídeo largamente encontrado em organismos animais. O processo foi conduzido em modo contínuo (adição simultânea de solução e anti-solvente) e em batelada (adição de anti-solvente sobre a solução) a uma temperatura constante de 35 ou 45 °C. O modo contínuo foi realizado em quatro etapas: carga do CO₂ pelo topo até a pressão desejada (85 bar; 20-40 min), injeção simultânea da solução e do CO₂ dentro da fase supercrítica, remoção do solvente das partículas (purificação) pela adição de anti-solvente puro (tipicamente 1-2.5 horas dependendo da temperatura) e despressurização da célula. O modo em batelada consistiu de três etapas: carga do CO₂ pelo fundo da coluna até que a pressão atingisse 100 bar (gradientes de 5 a 10 bar/min), borbulhando através da solução líquida; lavagem do precipitado, realizada adicionando-se CO₂ pelo topo (8 a 12 SLPM) por 90 minutos; e a despressurização final da célula. Os solutos precipitados foram coletados numa tela colocada no fundo da coluna.

Quando operando em modo contínuo, macroestruturas de agregados foram observadas em todas as condições testadas devido, segundo os autores, a interações hidrodinâmicas entre as bolhas ou então ao spray não estar bem desenvolvido. A concentração da solução líquida, razão de adição entre CO₂ e da solução líquida e temperatura não alteraram a morfologia dentro da faixa estudada.

O processo em batelada não é um processo completamente supercrítico, uma vez que a solução líquida é expandida desde a pressão atmosférica até a pressão de operação (100 bar). Porém, na pressão onde o poder solvente do líquido diminui dramaticamente, a fração molar do CO₂ é em torno de 0,9. Desta forma, as moléculas do sólido

supersaturado estão altamente dispersas no meio expandido e um grande número de núcleos é produzido. A temperatura novamente não proporcionou mudanças em morfologia; porém, ela foi determinante para o tempo necessário para o passo de secagem. A variável que influenciou significativamente a morfologia foi a concentração de polímero na solução. Quando uma solução diluída foi utilizada, uma estrutura agregada de partículas fundidas foi produzida, enquanto que para maiores valores de concentração, microesferas da ordem de 0,3 μm com estreita distribuição de tamanho foram obtidas.

Bertucco et al. (1996) realizaram um estudo de coprecipitação, utilizando a técnica de GAS, de dois esteróides e uma proteína (não indicadas) com HYAFF-11 (etil ester, ácido hialurônico). Como solvente foi usado o dimetilsulfóxido (DMSO) e como anti-solvente o CO_2 . O anti-solvente foi adicionado pelo fundo do vaso precipitador sobre um determinado volume da solução líquida, onde ambos polímero e droga estavam dissolvidos. Gradientes de pressão de 5 a 20 bar/min foram utilizados até que a pressão do sistema atingisse 100 bar. Partículas com formato de microesferas foram obtidas. A recuperação do material polimérico alimentado foi praticamente total. Testes in vivo foram realizados com as partículas co-precipitadas, sendo que o perfil de liberação foi semelhante ao controle, indicando que a droga permanece na superfície da microesfera polimérica. Os autores relacionaram tal fato a uma solubilidade negligenciável da droga no anti-solvente, fazendo com que a mesma fosse levada à superfície do polímero.

Precipitação com Anti-Solvente Compressível (PCA)

Dixon e Johnston (1993) e Dixon et al. (1993) utilizaram fluidos anti-solventes para produzir fibras,

29/68

microesferas e espumas celulares (porosas ou não) de materiais poliméricos. A solução polimérica foi borrifada através de um tubo capilar dentro de uma câmara contendo um fluido anti-solvente comprimido que, geralmente, era mantido como líquido comprimido. Os autores estudaram a formação de micropartículas de poliestireno utilizando como solvente tolueno e como anti-solvente dióxido de carbono. O CO₂ comprimido mostrou-se como um anti-solvente efetivo, possibilitando o controle da morfologia final do polímero, desde microesferas até redes de fibras interconectadas. Microesferas são formadas para uma concentração de poliestireno em tolueno abaixo da concentração crítica (3,5 % em peso). O jato líquido borrifado atomiza rapidamente, produzindo pequenas bolhas que são rapidamente envolvidas pelo CO₂, acarretando na precipitação por nucleação e crescimento do polímero na fase contínua rica em solvente. Para concentrações de polímero na vizinhança da composição crítica, entre 3,5 e 8%, existe uma região de transição onde nem microesferas discretas de polímeros, nem fibras únicas são produzidas. Para elevadas concentrações do polímero (8 a 26%), a viscosidade da solução aumenta significativamente. Esta maior viscosidade estabiliza o jato líquido e, juntamente com a rápida perda de tolueno a partir da superfície, ocorre a formação de uma camada superficial nas fibras, a qual age como barreira difusional. A rápida difusão de CO₂ em polímeros amorfos, acoplado com a vagarosa perda de tolueno, freqüentemente cria fibras que são porosas ou ocas. A porosidade e/ou tamanho do vazio podem ser controlados e ambos são inversamente proporcionais à concentração do polímero na solução. O mecanismo para separação de fases nesta região é a nucleação e crescimento da fase rica em solvente dentro da fase polimérica contínua, formando espumas microcelulares com poros variando de 1 a 20 µm.

Dixon et al. (1994) argumentaram que, para permitir a obtenção de microesferas porosas, a solução polimérica não deveria ser borrifada dentro do anti-solvente líquido, mas sim dentro de uma fase vapor do anti-solvente. Desta forma há tempo suficiente para o jato quebrar em partículas discretas. No entanto, deve-se também permitir que algum anti-solvente líquido esteja presente e aja como um meio para rápido resfriamento (formação da estrutura) e precipitação do polímero. Neste trabalho os autores mostraram que a variável que controla a morfologia das partículas é a concentração de polímero na solução líquida (poliestireno + tolueno). Microesferas porosas de até 100 μm foram formadas em concentrações variando de 6 a 16% em peso (Figura 3). O tamanho do vazio no interior das partículas e a porosidade das mesmas mostraram-se inversamente proporcionais à concentração do polímero na solução borrifada. Em concentrações muito elevadas, da ordem de 25%, fibras também foram formadas, devido à alta viscosidade da solução, a qual estabiliza o jato.

Mawson et al. (1997) argumentaram que um problema inerente ao se utilizar anti-solventes comprimidos é que as partículas produzidas freqüentemente são aglomeradas e/ou floculadas, diminuindo, por conseguinte, a área superficial das partículas formadas. Os autores investigaram a adição de estabilizantes (Poli(1,1-dihidro-perfluoro-octil acrilato)-Poli(FOA)) junto com o anti-solvente (CO_2) para produzir micropartículas de poli(metacrilato de metila) e poliestireno. Neste trabalho, dados de equilíbrio de fases entre CO_2 e o estabilizante determinaram as condições de operação (temperatura e pressão - densidade da câmara de precipitação). Foram obtidas micropartículas praticamente sem floculação ou aglomeração quando 0.05% em peso do estabilizante foi adicionado ao CO_2 , enquanto que sem o mesmo, as partículas de PMMA e PS mostraram-se altamente

floculadas devido à plastificação dos polímeros pelo CO_2 .

Um aspecto de extrema relevância para o suporte catalítico é a área específica, a qual se traduz no tamanho e na porosidade da partícula. A porosidade da partícula polimérica pode ser explicada em termos de um diagrama ternário como apresentado na Figura 4, mostrando diferentes caminhos para a precipitação com fluidos anti-solventes comprimidos (— curva binodal, ----curva espinodal), baseada em estudos anteriores de precipitação com um anti-solvente líquido, onde são apresentadas as curvas binodal (coexistência) e espinodal para uma determinada temperatura e pressão (Dixon, 1993)), a qual mostra os vários caminhos para a transferência de massa. O caminho (a) descreve o caso onde a transferência de massa do anti-solvente é mais rápida do que a taxa de transferência do solvente; em outras palavras o anti-solvente entra na solução polimérica mais rápido do que o solvente sai. Quando as taxas de transferência de massa de ambos solvente e anti-solvente são similares, então o caminho (b) é seguido. Se, entretanto, a taxa de saída do solvente é maior do que a de entrada do anti-solvente, o caminho (c) é seguido. A composição final de polímero-anti-solvente é um indicativo da porosidade da partícula. Quanto mais próximo do vértice de anti-solvente estiver a composição, mais porosa será a partícula. Assim a composição (a') fornecerá um produto que é mais poroso do que a (b') que, por sua vez, é mais poroso do que a (c'). O caminho (d) ocorre quando o anti-solvente é adicionado na solução antes do spray. A solução de polímero está próxima a separação de fases ou da curva binodal, mas ainda está na região de uma única fase. Uma quantidade menor de anti-solvente será necessária para precipitar o polímero. Se o anti-solvente adicionado for um fluido comprimido, o mesmo pode expandir depois do spray, levando a um aumento da porosidade e talvez a poros

maiores.

O uso de fluidos supercríticos como anti-solventes tem o potencial de que as taxas de difusão de solventes em fluidos supercríticos e do fluido supercrítico em polímeros amorfos são de 1 a 2 ordens de magnitude maiores do que com solventes líquidos convencionais. Em condições ambientes, os fluidos supercríticos mais utilizados, como o CO_2 , são gases, o que possibilita sua separação e recuperação a partir de solventes orgânicos líquidos, além da substancial redução da quantidade de efluente do processo. Alguns fluidos supercríticos podem diminuir a viscosidade de polímeros, não apenas por agir como diluente, mas também por incorporar um volume livre adicional na solução. Assim, soluções poliméricas de alta viscosidade são passíveis de serem processadas.

Nos processos que utilizam fluidos supercríticos para produção de micropartículas e que foram abordados anteriormente, a rápida expansão de soluções supercríticas (RESS) e aquele que utiliza fluidos supercríticos como anti-solvente (GAS/PCA) são os mais comuns. No RESS, a idéia básica é dissolver o soluto a alta pressão, explorando o poder solvente do fluido supercrítico, e precipitá-lo mecanicamente (pela rápida expansão), explorando a alta compressibilidade do solvente. No processo GAS/PCA a idéia básica é utilizar um solvente orgânico que dissolva o material a ser precipitado e um solvente supercrítico que seja parcial ou totalmente solúvel com este solvente, mas que seja insolúvel com o soluto. Assim, quando o fluido supercrítico e a solução entrarem em contato, ocorrerá uma difusão do solvente líquido para a fase anti-solvente e vice-versa. Isto leva a um decréscimo da energia coesiva do solvente líquido e, conseqüentemente, do seu poder de solubilização, fazendo com que o soluto precipite.

As duas técnicas são complementares quanto a sua aplicação: quando o soluto desejado possui uma solubilidade relativamente alta no fluido supercrítico, a técnica de RESS é preferível; porém, quando produtos pouco solúveis, termolábeis, ou aqueles que perdem suas propriedades durante a perturbação mecânica do RESS estiverem sendo precipitados, a técnica do GAS/PCA é priorizada.

Pela técnica de GAS/PCA, uma maior quantidade de soluto pode ser precipitada em cada corrida; porém, devido à etapa de secagem ou limpeza das partículas precipitadas, o tempo necessário para se realizar um experimento é mais elevado. Pela técnica de RESS o tempo é usualmente menor reduzido, porém a quantidade precipitada em cada expansão também é menor. De forma geral, a técnica de RESS possibilita um melhor controle da morfologia das partículas precipitadas do que a do GAS/PCA. Isto porque a última, por utilizar solventes líquidos, faz com que as partículas precipitadas muitas vezes se aglomerem antes da etapa de secagem.

Especificamente sobre a técnica de RESS, pode-se dizer que o tamanho e morfologia das partículas formadas são passíveis de serem controladas por uma cuidadosa manipulação de alguns parâmetros do processo. De uma forma geral pode-se dizer que as principais variáveis do processo influenciam da seguinte maneira o tamanho das partículas:

Concentração do soluto: o aumento da concentração leva à formação de maiores supersaturações e a maiores taxas de nucleação. Assim, partículas de menor tamanho são formadas.

Temperatura de pré-expansão: o aumento desta leva à formação de partículas de maior tamanho, porém com distribuição de tamanhos mais uniforme. O sistema para expansão influencia fortemente não só o tamanho como a morfologia das partículas precipitadas. Em geral, quanto

menor o diâmetro do sistema de expansão menores são as partículas formadas, salientando que quanto menor o diâmetro, menor é a quantidade passível de ser processada.

Temperatura de pós-expansão: geralmente uma diminuição

- 5 desta temperatura leva à formação de partículas de menor diâmetro, sugerindo que com esta diminuição pode ocorrer a separação dos processos de nucleação e crescimento. Um aumento na temperatura de pós expansão em geral leva a uma distribuição de tamanhos mais homogênea. Pressão de pós-
10 expansão: menores pressões de pós expansão levam a menores partículas devido a maiores razões de depressurização estarem presentes e, assim, maiores supersaturações e taxas de nucleação.

- É importante também estar ciente que na maioria
15 dos sistemas encontrados sempre foram observados efeitos de interação entre duas ou mais variáveis. Assim, o quadro apresentado acima é apenas uma generalização e não deve ser tomado como regra para todos os processos. Quanto ao efeito das variáveis sobre a morfologia das partículas, é ainda
20 mais difícil de se prever, uma vez que cada soluto possui características muito peculiares (cristalinidade, solubilidade em um determinado solvente, etc) e uma análise cuidadosa deve ser feita caso a caso. De uma forma geral pode-se dizer que altas densidades na saída do sistema de
25 expansão (baixas razões L/D de capilares e baixas temperaturas de pré-expansão) levam à formação preferencial de microesferas.

- Sobre a técnica que utiliza fluidos supercríticos como anti-solventes, pode-se dizer que a variável que
30 controla tal processo é a taxa de expansão do solvente líquido, a qual pode ser manipulada através da pressão final do anti-solvente e taxa de adição da solução e/ou anti-solvente. Assim, o controle do tamanho das partículas

pode ser alcançado através da otimização destas variáveis. De maneira geral, o controle da morfologia das partículas é mais difícil de se obter por esta técnica, devido à aglomeração e coalescência das partículas precipitadas, principalmente quando polímeros são tratados. Porém alguns trabalhos demonstram que anti-solventes comprimidos podem ser agentes efetivos no controle da morfologia de polímeros precipitados, possibilitando o controle da morfologia final do polímero desde microesferas até redes de fibras interconectadas.

Especificamente para sistemas poliméricos, a literatura aponta que as variáveis mais relevantes para o controle da morfologia são a concentração de polímero (Dixon e Jonhston, 1993 e Dixon et al., 1994), a temperatura de pré-expansão (Mawson et al., 1987 e Tom et al., 1994) e a diferença entre a pressão de trabalho e aquela de equilíbrio em condições específicas (Lele e Shine, 1992 e 1994).

Apesar de inúmeros trabalhos apontarem ambas as técnicas como potencial para produção de suportes catalíticos, não foi constatado nenhum estudo específico para este fim. A maioria dos trabalhos enfoca o potencial de redução de tamanho das partículas e uns poucos estudos quanto à formulação de sistemas para a liberação controlada de drogas também podem ser encontrados. O que se deseja usualmente para a formulação de suportes catalíticos é que as partículas poliméricas precipitadas tenham formato esférico, sem, contudo, serem aglomeradas, e com estreita distribuição de tamanho de partículas.

A patente US 6.403.672 descreve um processo de obtenção de partículas de polímeros in-situ, sendo reivindicado e utilizado anti-solvente e fotorradiação para obtenção do polímero. O processo depende de catalisadores

sensíveis a luz e os catalisadores são bio ativos, sendo que o processo visa a produção de materiais para a indústria farmacêutica e o polímero é produzido através de polimerização via radicais livres.

- 5 O processo ora proposto não precisa necessariamente de um ati-solvente, não utiliza fotoradiação para produzir o polímero, não depende de catalisadores sensíveis a luz e os catalisadores não são necessariamente bio ativos. O processo visa
- 10 preferencialmente a produção de poliolefinas e o polímero não é produzido por polimerização via radicais livres.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- O processo ora descrito propõem que se coloque um vaso de alimentação de catalisador acoplado ao reator
- 15 industrial de polimerização. Neste vaso de alimentação é realizada uma polimerização em massa, uma polimerização em solução ou apenas a dissolução de um catalisador em um meio líquido em condições controladas. A solução resultante contendo um ou mais solventes (que podem ser os próprios
- 20 reagentes) e ao menos uma espécie de catalisador e ao menos uma espécie de polímero (ou material precipitável sob a expansão) é expandida diretamente para o interior do reator industrial ou para um vaso intermediário do processo. Esta expansão leva à formação do suporte com o catalisador
- 25 impregnado em uma única etapa. Uma extensão óbvia é fazer a expansão e a posterior impregnação em vasos distintos. Na presente patente, mostram-se exemplos de condições operacionais adequadas para este vaso de expansão operar. Tendo em vistas o processo de polimerização de olefinas com
- 30 catalisadores metalocênicos, a temperatura não deve exceder em muito o limite de 100°C em função da desativação do catalisador em temperaturas elevadas. É desejável, também, que a concentração de polímero seja a maior possível, dado

que menos "impurezas" (solventes) seriam introduzidas no reator durante a formulação do catalisador suportado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 A presente invenção descreve um processo de obtenção de catalisador químico sobre um suporte inerte ou mistura de materiais inertes, preferencialmente utilizando material polimérico, sendo que o material polimérico pode ser produzido in-situ, se o reagente ou mistura de reagentes é usado como solvente, e/ou misturado a um
10 solvente.

O catalisador químico pode ser qualquer princípio ativo ou mistura desses princípios ativos, como metalocenos, sais e/ou complexos a base de Ti, Ni, Pd, Zr, V, Fe, Cr, Hf, alquil-alumínios, MAO, dentre outros.

15 O reagente ou mistura de reagentes utilizados como solvente ou misturados ao solvente são eteno, propeno, buteno, butadienos, olefinas e di-enos em geral, estireno, tolueno, dentre outros.

Condições de processo:

20 O processo consiste primeiramente em preparar uma mistura de polímero (ou copolímero ou mistura de polímeros) em um solvente (ou mistura de solventes, incluindo possivelmente um ou mais reagentes), contendo ou não um ou mais surfactantes e/ou agentes estabilizantes, a uma
25 temperatura, que varia de -50°C a 200°C, preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C, e pressão, que varia de 10 a 1500 atm, preferencialmente na faixa de 40 a 200 atm, estabelecidas. A concentração de polímero pode variar de 0% a 10%, preferencialmente na faixa 0,5% a 5% em massa. As
30 concentrações dos demais constituintes podem variar de 0% a 100% em massa. A mistura deve conter também o catalisador

- químico, como definido anteriormente, em concentrações que variam de 0% a 10%, preferencialmente na faixa de 0% a 0,5% em massa, para preparação do catalisador suportado em uma única etapa. Caso contrário, a impregnação do catalisador
- 5 deve ser feita em uma segunda etapa do processo.

- O vaso de preparação da mistura pode ter um volume de uns poucos cm^3 até 100 m^3 , a depender da escala do processo. O vaso pode ser agitado ou não, podendo ainda ser refrigerado ou não. O polímero pode ser adicionado no
- 10 vaso ou preparado in-situ com o catalisador químico adicionado à solução. Se for preparado in-situ, a conversão dos reagentes da polimerização pode estar na faixa de 0% a 100% em massa. O vaso é dotado de uma linha tubular de expansão, cujo comprimento depende da escala de produção e
- 15 cujo diâmetro pode estar na faixa de $10\mu\text{m}$ a 10cm , preferencialmente na faixa de $100\mu\text{m}$ a 10mm , onde ocorre a expansão da mistura. Essa linha é dotada preferencialmente de um sistema de aquecimento que permite o controle de temperatura de expansão e impede o congelamento por causa
- 20 do efeito Joule-Thompson.

Descrição da modalidade Preferida

- A mistura expandida é lançada em um segundo vaso do processo, mantido a uma temperatura que varia de -50°C a 200°C , preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C e pressão
- 25 que varia de 0,1 atm a 200 atm, preferencialmente na faixa de 5atm a 50atm, que pode conter ou não um solvente líquido ou mistura de solventes, contendo ou não os reagentes da polimerização. A expansão da mistura forma partículas sólidas bem definidas, com formato de flocos, fibras ou
- 30 esferas, preferencialmente estas últimas, sobre as quais estão suportados os catalisadores químicos, se estes foram adicionados ao vaso de mistura. As partículas sólidas têm dimensões características de $100\mu\text{m}$ a 1mm , preferencialmente

- na faixa de 1 a 100 μ m. As distribuições de tamanho podem ser largas, embora sejam preferencialmente estreitas, com desvios padrões inferiores a 20% dos valores médios, embora possam chegar a 100% dos valores médios. A área específica
- 5 das partículas sólidas pode variar de 0,1 a 100m²/g, embora esteja preferencialmente na faixa de 1 a 30m²/g. Esse segundo vaso do processo pode ter dimensões arbitrárias, a depender da escala de produção e pode ser usado para conduzir a polimerização, para impregnar o suporte (se o
- 10 catalisador não foi adicionado ao primeiro vaso da mistura) ou para coletar as partículas que serão usadas posteriormente para fabricar os catalisadores suportados. O segundo vaso pode conter uma mistura gasosa ou líquida, com as partículas sólidas coletadas.
- 15 Preferencialmente o polímero é produzido no vaso de mistura in-situ com o catalisador, sendo a mistura expandida para o segundo vaso, que conduz a polimerização. O processo pode ser operado em batelada ou em modo contínuo e é ilustrado na figura 5.
- 20 Outra modalidade é obter o catalisador suportado em duas etapas, conforme representado na figura 6, onde o segundo vaso (B) opera em série com o primeiro vaso (A) e é utilizado para a impregnação do catalisador sobre as
- 25 partículas poliméricas nele coletadas após a expansão do fluido supercrítico do primeiro vaso através da linha de expansão. O segundo vaso (B) pode conter ou não uma mistura de polímero ou copolímero ou mistura de polímeros, em um solvente ou mistura de solventes, incluindo possivelmente
- 30 um ou mais reagentes para formação do polímero in-situ no vaso de reação, a uma temperatura que varia na faixa de -50°C a 200°C, preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C, pressão que varia de 0atm a 1500atm, preferencialmente na faixa de 0atm a 50atm, com concentração de polímero que pode variar de 0% a 10% em massa, preferencialmente na

faixa de 0% a 5% e concentrações dos demais constituintes de 0% a 100% em massa, concentrações do catalisador químico de 0% a 10% em massa, preferencialmente variando entre 0% a 0,5%

- 5 Uma terceira modalidade é obter o catalisador suportado em três etapas, conforme representado na figura 7, onde o primeiro vaso (A) opera em conformidade com as etapas descritas na modalidade preferida, porém sem adição do catalisador. O segundo vaso (B) opera em série com o
- 10 primeiro e é usado para coletar e/ou formar as partículas de polímero após a expansão do fluido supercrítico do primeiro vaso através da linha de expansão (E). O terceiro vaso (D) opera em série com o segundo e é utilizado para a impregnação do catalisador sobre as partículas poliméricas
- 15 coletadas no segundo vaso (B). O segundo vaso e o terceiro vaso operam em conformidade com o anteriormente descrito na modalidade de duas etapas.

- O processo de polimerização consiste no acoplamento em série, em quaisquer dos processos
- 20 anteriormente descritos, de um reator de polimerização que recebe as partículas de catalisador suportado preparados in-situ e/ou pela substituição de quaisquer dos vasos situados após a linha de expansão, obedecendo as etapas e condições de processo, conforme citados anteriormente, onde
 - 25 também são recebidas partículas de catalisador suportado preparados in-situ.

Condições do processo de polimerização

- O reator contém uma suspensão de catalisador suportado sobre uma fase líquida ou gasosa, em tanques
- 30 agitados ou tubos, conduzindo reações de polimerização, com temperatura que varia na faixa de -50°C a 200°C, preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C, pressão que varia de 0atm a 1500atm, preferencialmente na faixa de 0atm

a 50atm, com concentração de polímero que pode variar de 0% a 60% em massa, preferencialmente de 30% a 50% e concentrações dos demais constituintes de 0% a 100% em massa, concentrações do catalisador químico de 0% a 10% em massa, preferencialmente de 0% a 0,5%.

Vantagens do Processo:

- Permite produzir o catalisador na planta industrial;
- Reduz a manipulação do catalisador na planta industrial, contribuindo com a redução do risco de contaminação e desativação do catalisador e, conseqüentemente, melhoria da eficiência do processo;
- Permite a produção de partículas com morfologia e distribuição de tamanhos controlada;
- Permite a produção de partículas de catalisador com características distintas na planta industrial, aumentando a flexibilidade do processo;
- Permite usar catalisadores solúveis em solventes expansíveis na planta industrial;
- Reduz custos de operação por causa da economia de etapas de armazenamento, transporte e purificação de insumos e catalisadores;
- Reduz os riscos de contaminação com os constituintes químicos utilizados para armazenar os catalisadores;
- A etapa de pré-polimerização pode ser usada para alimentar processos em fase líquida e gasosa.

Os processos reivindicados na presente invenção têm por objetivo sua utilização em reações de polimerizações diversas, tendo sua utilização preferencial,

em reações de polimerização de olefinas, diolefinas e suas misturas dentre outras, mas não devem ser consideradas como limitativas ao escopo da presente invenção, pois a mesma pode ter sua utilização estendida à indústria de produtos químicos em geral.

Condições dos Exemplos

Materiais: Especificações e Caracterização

Os solventes utilizados foram propano (cilindro de 4Kg / 20 litros, grau analítico com pureza mínima de 99,5%) e n-butano (cilindro de 4Kg / 20 litros, quimicamente puro com pureza mínima de 99%). Ambos foram adquiridos junto à AGA/SA e utilizados como recebidos. As propriedades críticas dos solventes são apresentadas na tabela 3. Tais solventes foram escolhidos com base nos dados de equilíbrio de fases obtidos em trabalhos anteriores (Dariva et al., 2000a e Dariva et al., 2000b). Dois motivos principais levaram à seleção destes solventes face a olefinas de mesmo tamanho de cadeia. Primeiro, parafinas propiciam menores pressões de transição de fases do que olefinas de mesmo tamanho e, segundo, quando parafinas são utilizadas como solventes, a transição para a fase sólida é ligeiramente diminuída.

Tabela 3. Propriedades críticas dos solventes utilizados como exemplos nesta patente.

Solvent e	Peso Molecular [g]	Pressão Crítica [bar]	Temperatura Crítica [°C]	Densidade Crítica [g/cm ³]
Propano	44,094	42,49	96,67	0,217
n-butano	58,124	37,97	152,03	0,228

Fonte: Catálogo AGA S/A.

Dois polímeros (homopolímeros de polipropileno) foram utilizados neste estudo. Uma amostra de polipropileno (PP)

- comercial, produzido com catalisadores Ziegler-Natta suportados, foi gentilmente cedidos pela Polibrasil Resinas S.A. e foi utilizada sem nenhum tratamento posterior. A segunda amostra de polímero (polipropileno metalocênico) foi preparada no Instituto de Macromoléculas/UFRJ pelo Dr. Humberto Lovisi, usando como catalisador $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-ethyl}, 4\text{-phenyl}, 1\text{-indenyl})_2\text{ZrCl}_2]$ e *N,N*-dimethylanilinium tetrakis pentafluorophenyl borate] como cocatalisador, sendo empregado TiBA [(triisobuthyl aluminum)] como ativador.
- Para caracterizar estas amostras, foram realizadas as seguintes análises: Cromatografia de Permeação de Gel (GPC), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais são, detalhadamente apresentadas por Dariva et al., 2000b e não são apresentadas aqui por não limitarem o escopo da presente invenção.

Microscopia Eletrônica de Varredura

- As análises microscópicas tiveram por objetivo conhecer o tamanho e morfologia das partículas do polipropileno produzido industrialmente. Microscopias Eletrônicas de Varredura (SEM) foram conduzidas no equipamento JEOL JSM-5300, presente no Laboratório de Membranas do PEQ/COPPE. A Figura 8 apresenta duas fotografias relativas ao pó M.

- A Figura 8(a) representa um aumento de 100 vezes e tem por objetivo mostrar que a morfologia destas partículas é muito variada. Também o tamanho das partículas é altamente disperso, apresentando partículas que variam de poucas micras até aproximadamente 200-300 micras. Com o intuito de mostrar o quão aglomeradas são as partículas, apresenta-se a Figura 8(b), com aumento de 3500 vezes, onde

macroestruturas de pequenas partículas encontram-se coalescidas.

5 A Figura 9 apresenta fotografias relativas ao pó T. Novamente observa-se que a morfologia e o tamanho das partículas são altamente dispersos (Foto 9(a), aumento de 100X). A Fotografia 9(b) (aumento de 1000 X) apresenta um exemplo de uma estrutura interessante que se forma a partir da aglomeração de partículas menores. A Figura 9(c) apresenta em mais detalhes o estado de aglomeração das
10 partículas.

A análise no MEV demonstrou que, para ambas as amostras de polipropileno, a morfologia e tamanho das partículas são altamente irregulares. As partículas de menor tamanho (≈ 1 a $10 \mu\text{m}$) frequentemente encontram-se
15 aglomeradas em macroestruturas.

Planejamento Experimental

Como pôde ser constatado na revisão da literatura, muitas são as variáveis que podem influenciar nas características das partículas obtidas via precipitação da solução a alta pressão. Como será evidenciado, o
20 conhecimento do comportamento de fases dos sistemas a serem investigados é fundamental para a seleção das regiões operacionais de estudo. Desta forma os exemplos aqui apresentados têm uma estreita ligação com aquele de Dariva et al (2000a e 2000b), onde foi investigado o equilíbrio de
25 fases a altas pressões em sistemas contendo polipropilenos. A seguir serão definidas algumas variáveis a serem investigadas.

Temperatura da célula e de pré-expansão

De acordo como a literatura, a temperatura de pré-expansão tem um efeito forte sobre a morfologia das partículas precipitadas, principalmente quando o soluto a

5 ser precipitado é um polímero (ver Mawson et al. (1987) e Tom et al.(1994)). Como salientado anteriormente, é de interesse que a temperatura de trabalho seja a menor possível, tendo em vistas o processo de polimerização de propeno com catalisadores metalocênicos. Assim,

10 inicialmente selecionou-se como limite inferior 100°C, uma vez que a temperatura em que o polímero alcançava seu limite de cristalização era em torno de 85 a 90 °C para o n-butano. Em sistemas com poliestireno, Mawson et al. (1987) encontrou que quando a temperatura era próxima

15 daquela da temperatura de amolecimento do polímero, uma morfologia de fibras era favorecida. Neste sentido o limite superior de temperatura foi selecionado igual a 140 °C. As temperaturas de pré-expansão e da célula foram estudadas separadas para verificar se exercem efeito diferente sobre

20 as características das partículas formadas.

Pressão de expansão

Lele e Shine (1992, 1994) estudaram o efeito da pressão de expansão sobre a morfologia das partículas de polímeros precipitados a partir de soluções supercríticas.

25 De acordo com os autores, uma variável adequada para a análise do processo é o diferencial de pressão entre a pressão de expansão e aquela onde ocorre a transição de fases (obtida a partir de dados de equilíbrio de fases para uma dada temperatura e composição da mistura). Se a pressão

30 de expansão for próxima da de transição de fases, o sistema pode precipitar logo no início do capilar e forças do tipo cisalhamento podem determinar uma morfologia do tipo fibras para as partículas precipitadas. Desta forma, nestes

exemplos investigou-se um "Delta P" de 20 (arbitrado próximo da transição) até 70 atm (arbitrado longe da transição) acima da pressão de transição em cada condição experimental.

5 Concentração de Polímero

De acordo com Dixon e Johnston (1993) e Dixon et al. (1994) em seus estudos de precipitação de poliestireno utilizando dióxido de carbono como antissolvente, esta é a variável que determina a morfologia das partículas poliméricas precipitadas. Os autores utilizaram composições de polímero elevadas, de até 20 % em peso de polímero dissolvidos em tolueno. Estudos em que não são utilizados antissolventes, a quantidade de polímeros utilizados nos experimentos é extremamente baixas, da ordem de 0.005 a 0.2 % em peso de polímero (Lele e Shine 1994 e Tom et al, (1993)). Nestes exemplos a concentração de polímero investigada foi entre 0.1 a 1 % em peso de polímero na solução.

Tipo de polímero

A fase inicial de estudo das variáveis foi realizada com um único polímero (Pó T), porém em uma fase posterior foram realizados testes com o polímero metalocênico também. Tais testes visaram mostrar que é possível reduzir a temperatura de processo, já que dados de equilíbrio de fases (Dariva et al. 2000b) indicam que o polímero metalocênico apresenta uma menor temperatura onde o sistema cruza o limite de solidificação.

Razão Comprimento por Diâmetro do Capilar (L/D)

De acordo com Tom et al (1994), esta é uma variável relevante para o controle da morfologia das

partículas, pois com a sua variação, a geometria do aparato pode ser controlada. Como apresentado na revisão da literatura, alguns trabalhos que utilizaram orifícios (razões L/D muito baixas) tiveram dificuldades ou mesmo
5 não conseguiram controlar a morfologia das partículas precipitadas. A literatura aponta que razões entre 100 e 400 são adequadas para o estudo. Nestes exemplos foi investigada uma faixa entre 100 e 250 para este parâmetro.

Diâmetro do Capilar

10 Além do parâmetro L/D acima mencionado, o diâmetro do capilar também é um parâmetro importante de ser investigado. Diâmetros muito pequenos propiciam velocidades de escoamento maiores, o que pode influenciar as características das partículas precipitadas. Também,
15 considerando que a precipitação comece no interior do capilar, esta variável pode limitar e/ou controlar o tamanho das partículas. Também é interessante investigar diâmetros maiores com vistas ao scale-up do processo. Para solutos poliméricos a literatura apresenta trabalhos onde o
20 diâmetro varia de 50 a 150 μm . Nos exemplos foram investigados 3 diâmetros: 100, 184 e 324 μm .

Altura da coleta

Para avaliar a influência da distância entre o capilar e a coleta das partículas, as mesmas foram
25 coletadas em alturas distintas. A literatura não aponta nenhum tipo de estudo a este respeito, assim foram arbitradas três alturas diferentes: 2; 7 e 13 cm a partir do capilar.

Sistema de Coleta

A fase fase inicial de triagem de variável foi realizada coletando as partículas em cilindros amostras que são utilizados no microscópio eletrônico de varredura. Em
5 uma segunda etapa as partículas foram coletadas sobre um vidro de relógio. Também uma espécie de mescla entre os processos de RESS e PCA foi conduzido, onde as partículas eram coletadas em água para verificar o efeito da aglomeração das partículas de polipropileno precipitadas.

10 Solvente

Para ilustrar o efeito do solvente foi utilizado n-butano em todos os exemplos iniciais. Posteriormente, experimentos com propano foram também conduzidos. Desta forma é possível mostrar que o uso de um solvente de maior
15 pressão de vapor viabiliza a coleta de partículas com menos aglomeração e com diferentes características.

A Tabela 4 sumariza as variáveis e faixas experimentais que foram aqui investigadas.

Variável	Faixa Experimental
Temperatura da célula	100-140°C
Temperatura de pré-expansão	100-140°C
Delta em Pressão	20 a 70 atm
Concentração de Polímero	0.1 a 1% em peso de PP
Tipo de polímero	PP-T e PP-M
L/D	100 a 250
Diâmetro do capilar	100; 184 e 324 μ m
Altura da coleta	2 a 13 cm
Tipo de coleta	Vidro de relógio, água, cilindro de amostra
Solvente	n-butano e propano

Aparato e Procedimento Experimentais

Os exemplos usados para ilustrar a formação das micropartículas foram realizados numa unidade que é, basicamente, a mesma daquela utilizada por Dariva et al. (2000a e 2000b) para o estudo do comportamento de fases em sistemas contendo PP a altas pressões. Foi inserido na unidade uma linha, onde o capilar era inserido em seu final, para a expansão da solução até a pressão atmosférica. Um diagrama esquemático do aparato experimental é apresentado na Figura 10, onde A-reservatório de solvente; B-bomba de seringa; C-célula de equilíbrio; D-janela de safira; E-agitador magnético; F-sistema de aquecimento da pré-expansão; G-transdutor de pressão; H-válvula de esfera; I-válvula micrométrica; J-válvula de alívio; K-válvula de esfera; L-capilar.

Basicamente, a unidade consiste de uma célula, onde a solução em uma fase é preparada (ver Dariva et al. 2000a, para detalhes) e mantida sob pressão constante; um transdutor absoluto de pressão (Smar LD 301), com precisão de 0,31 atm (0,125% da faixa de operação); um programador portátil (Cartucho Hart - Smar, - Modelo LZ64) para a aquisição dos dados de pressão e uma bomba de seringa (ISCO 260D). A célula tem um volume máximo de 28cm³ e é dotada de um pistão para controle do volume e, conseqüentemente, da pressão no interior da célula. O controle da temperatura é realizado através de uma manta de aquecimento (Fisaton), juntamente com um controlador PID (Dextron, DTS4). A tomada de temperatura é realizada no seio do fluido através da introdução de um termopar em uma das entradas da célula. Tal sistema permite o controle da temperatura com uma precisão de 0.5°C. A linha de expansão é formada por um tubo de aço inox 316L de 1/16" de diâmetro externo. No final desta linha é colocada uma válvula de esfera com

volume interno muito pequeno e, na saída desta válvula, é acoplado um *peek tubing* com o capilar inserido em seu interior. Toda esta linha, válvula e capilar são cobertos por uma manta de aquecimento ligada a um variac para o controle da temperatura. A aquisição da temperatura é realizada por um termopar em contato com o fluido e posicionado logo acima da válvula de expansão. A temperatura é mantida com uma precisão de 1°C.

Salienta-se que o aparato montado tem uma concepção ligeiramente diferente daqueles apresentados na literatura. Em geral, as etapas de solubilização e precipitação são montadas em partes distintas. Assim, a maioria dos trabalhos emprega uma metodologia dinâmica extrativa para a solubilização do polímero, onde o mesmo é empacotado em um extrator e um fluido passa continuamente por este leito, solubilizando o polímero e seguindo para a unidade de expansão. Nestes exemplos, uma solução de concentração constante é inicialmente preparada em condições de temperatura e pressão selecionadas, como ocorre durante a polimerização. O controle da pressão durante a expansão é realizado pela bomba de seringa, manipulando o pistão no interior da célula. Apesar do aparato aqui empregado ser um processo em batelada, muitas vantagens frente à metodologia comumente utilizada na literatura podem ser evidenciadas, tais como: maior flexibilidade no controle da concentração de polímero (tanto no que diz respeito a concentrações diferentes como na homogeneidade da solução durante todo o experimento); garantia de o sistema estar em uma única fase nas condições operacionais (visualização do interior da célula), além da unidade ser mais compacta, entre outras.

O sistema pode ser também manipulado de forma contínua, com tempos de residência característicos de

polimerização (de alguns minutos a algumas horas).

Procedimento

Uma corrida experimental começa preparando-se a solução de polímero na temperatura e pressões desejadas no vaso de mistura. O conteúdo da célula é continuamente agitado por meio de um "peixinho" inserido dentro da célula, acionado por um agitador magnético colocado abaixo da célula de equilíbrio. Após a preparação da solução, o sistema de temperatura da célula é manipulado para fornecer a temperatura desejada para a expansão, assim como a pressão. Após a estabilização, a válvula de expansão é aberta e a solução expande pelo capilar, precipitando o soluto em um anteparo coletor (vidro de relógio, água ou em cilindro próprio para análise de microscopia eletrônica). É importante salientar que a bomba de seringa opera em modo de pressão constante, assim, durante a despressurização do sistema, a mesma é responsável pela manutenção da pressão enquanto ocorre a expansão da solução pelo capilar.

Resultados e Discussão dos Exemplos

3.1. Triagem de Variáveis

Numa primeira etapa foi montado um plano experimental visando ilustrar o efeito das variáveis e de suas interações primárias sobre as características das partículas formadas a partir da rápida expansão de soluções contendo polipropilenos. Nesta etapa foram fixadas algumas variáveis, a saber:

- Diâmetro do Capilar: 100 μm
- Solvente: n-butano
- Sistema de Coleta: diretamente sobre o cilindro de análise
- Tipo de Polímero: PP-T (comercial)

Para ilustrar o efeito das demais variáveis (dentro da faixa experimental apresentada na Tabela 4) foi montado um plano experimental composto de 16 condições experimentais mais um ponto central. Foram consideradas 5 variáveis independentes para montar o plano fatorial de dois níveis saturado. A faixa experimental investigada com os valores das variáveis normalizadas é apresentado na Tabela 5. A Tabela 6 apresenta as condições experimentais investigadas.

10 Tabela 5. Faixas experimentais estudadas no plano inicial

Limite Inferior (-1)	Variável	Limite Superior (+1)
0.1 % em peso	Concentração de Polímero - Cpol	1,0 % em peso
100 °C	Temperatura da célula - Tc	140 °C
100 °C	Temperatura pré-expansão - Tp	140 °C
100	L/D - LD	250
20 atm	Delta P - DP	70 atm

Tabela 6. Plano experimental inicial.

Experimento	Cpol	Tc	Tp	LD	DP
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
2	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	1,0
3	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	1,0
4	-1,0	-1,0	1,0	1,0	-1,0
5	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	1,0
6	-1,0	1,0	-1,0	1,0	-1,0
7	-1,0	1,0	1,0	-1,0	-1,0
8	-1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
9	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	1,0
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	-1,0
11	1,0	-1,0	1,0	-1,0	-1,0
12	1,0	-1,0	1,0	1,0	1,0
13	1,0	1,0	-1,0	-1,0	-1,0
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	1,0
15	1,0	1,0	1,0	-1,0	1,0
16	1,0	1,0	1,0	1,0	-1,0
17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Para cada experimento foram coletadas amostras a 2 e a 7 cm de distância do capilar. Foram tiradas

fotografias de todos os experimentos no MEV (com diferentes ampliações). No corpo desta patente serão apresentadas apenas algumas fotografias mais relevantes.

Altura de Coleta de 2 cm

5 Em todos os experimentos em que a coleta é realizada muito próximo da saída do capilar (2cm) são formados filmes e aglomerados. Portanto, a saída do tubo de expansão não deve estar muito próxima da superfície de anteparo, se partículas bem formadas devem ser obtidas.

10 A.Figura 11 apresenta exemplos de morfologias que são obtidas nesta altura de coleta. Pode ser observado que tanto para altas como para baixas concentrações do polímero, as partículas produzidas estão coalescidas. Tal fato é atribuído à presença de solvente juntamente com as
15 partículas de polímero precipitadas, o que faz com que as mesmas se aglutinem e formem estruturas semelhantes às observadas na Figura 11.

Devido à expansão, ocorre o fenômeno Joule-Thompson em que a solução é bruscamente resfriada devido a
20 despressurização. O solvente utilizado foi o n-butano e este a 25 °C possui pressão de vapor por volta de 2,5 atm. Porém, a 5°C, por exemplo, a pressão de vapor do n-butano é menor do que a pressão ambiente, significando que o mesmo pode se encontrar como líquido nestas condições. Assim,
25 como o meio de deposição das partículas está muito próximo do final do capilar, quando as mesmas depositam, devido às baixas temperaturas existe uma fase líquida de solvente presente e que favorece a aglomeração das partículas poliméricas. Isso justifica a instalação de uma linha de
30 aquecimento no tubo de expansão.

Altura de Coleta de 7 cm

Quando as partículas são coletadas diretamente sobre o cilindro de análise do MEV a uma distância de 7 cm do capilar, diversas morfologias podem ser obtidas. Exemplos de partículas precipitadas são apresentadas na Figura 12.

5 Pode ser observado nesta figura que quando a concentração de polímero é baixa, ocorre a formação preferencial de partículas, uma vez que menos "material" está presente no jato de expansão, dificultando a aglomeração ou a formação de fibras. Quando a concentração de polímero é alta formam-se partículas aglomeradas e/ou fibras, dependendo das

10 condições operacionais. O fato das partículas estarem aglomeradas pode indicar que ainda existe uma quantidade de solvente nas partículas, porém em quantidade bem menor do que aquela presente quando se coletam as partículas a 2 cm

15 de altura. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que quanto mais longe da saída do capilar é feita a coleta, mais tempo é disponibilizado ao jato para entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente. Logo na saída do capilar, o fluido é bruscamente resfriado (efeito Joule-

20 Thompson) e como consequência o solvente condensa. Porém o meio ambiente funciona como um reservatório de temperatura e, assim, à medida que se distancia do capilar, o fluido vai aquecendo até entrar em equilíbrio com a temperatura do meio ambiente. Como citado anteriormente, nestas condições

25 (pressão e temperatura ambientes) o solvente é gás. Desta forma menos solvente está presente no material precipitado o que possibilita a formação de partículas.

Como diferentes morfologias podem ser obtidas na coleta em altura de 7 cm, faz-se uma modelagem empírica

30 para avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre as morfologias das partículas precipitadas. Uma vez que a resposta dos experimentos é obtida a partir da análise das fotografias do MEV, para quantificar os efeitos das variáveis independentes, é arbitrada uma "nota" para cada

35 resposta numa escala hipotética de zero a dez. As "notas"

são atribuídas com base nos quesitos apresentados na Tabela 7.

5 Tabela 7. Escala arbitrada para ilustrar o efeito das variáveis independentes sobre as características das partículas de polipropileno.

Característica	Nota
Partículas esféricas não aglomeradas, sem formação de fibras, com estreita distribuição de tamanhos	0
Partículas ovaladas não aglomeradas, sem formação de fibras, com estreita distribuição de tamanhos	1,5
Partículas ovaladas não aglomeradas, sem formação de fibras, com larga distribuição de tamanhos	3
Aglomerados de partículas ovaladas sem a formação de fibras	4
Mistura de partículas ovaladas não aglomeradas e fibras presentes	5
Partículas ovaladas não aglomeradas, com algumas fibras presentes, com estreita distribuição de tamanhos	6
Aglomerados de partículas ovaladas com algumas fibras presentes	7
Mistura de aglomerados de partículas ovaladas e de fibras	8
Morfologia do tipo algodão	9
Filmes	10

10 Com base na Tabela 7 podem ser, então, atribuídas notas para cada um dos 17 exemplos realizados neste planejamento inicial (ver Tabela 8). O modelo empírico pode ser construído, considerando inicialmente que todos os

15 efeitos principais e interações primárias eram significativos. Os parâmetros do modelo podem ser estimados minimizando uma função objetivo de mínimos quadrados. Após isto, os efeitos não significativos devem ser descartados e uma nova estimação realizada. Para não perder a qualidade do ajuste, foram descartados somente os efeitos em que seu valor absoluto era menor do que seu desvio padrão. A Tabela 9 apresenta os resultados da estimação e a partir da Figura

13 pode ser visualizado a boa qualidade do ajuste.

A tabela 8 apresenta os resultados experimentais.

Exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Yexp	2.2	2.0	3.0	4.0	4.5	3.5	3.5	5.5	4.5	6.0	7.5	7.0	7.5	7.0	8.0	9.0	6.5

A tabela 9. apresenta os resultados da estimação de parâmetros do linear (Modelo 1).

$$Y = a_0 + a_1 \cdot \text{cpol} + a_2 \cdot \text{tc} + a_3 \cdot \text{tp} + a_5 \cdot \text{dp} + a_6 \cdot \text{cpol} \cdot \text{tc} + a_8 \cdot \text{cpol} \cdot \text{ld} + a_{11} \cdot \text{tc} \cdot \text{ld} + a_{13} \cdot \text{tp} \cdot \text{ld} + a_{14} \cdot \text{tp} \cdot \text{dp}$$

Mínimo da função objetivo: 1,2606					Coeficiente de correlação=0,9911					
	a0	a1	a2	a3	a5	a6	a8	a11	a13	a14
Parâmetro	5,54	1,83	0,71	0,58	-0,23	-0,14	0,11	-0,14	0,11	-0,21
Desvio	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

5

A Tabela 9 mostra que o efeito mais significativo dentre todos os investigados é a concentração de polímero; ou seja, quanto maior a concentração, mais longe de esferas não aglomeradas são as partículas obtidas. Ressalta-se que os estudos apresentados na literatura que empregaram a técnica de RESS para precipitar polímeros, continham soluções poliméricas muito mais diluídas do que aquelas investigadas utilizadas neste documento. Tipicamente as composições de polímeros utilizados são bem menores do que 0.1 % em peso de polímero, ao passo que nesta patente, este foi o limite inferior de composição usado nos exemplos. Por este motivo, nos trabalhos que empregam a técnica de RESS para polímeros, o efeito da concentração parece ser secundário frente às demais variáveis, contrariamente ao aqui mostrado.

20

Alguns autores da literatura, ao estudarem a formação de micropartículas poliméricas usando solventes comprimidos (Dixon e Jonshton 1993 e Dixon et al.,1994) apontaram que esta é a variável determinante para o controle da morfologia das partículas. Os autores,

25

manipulando a concentração de poliestireno, conseguiram obter desde microesferas até rede de fibras interconectadas. É importante notar que o processo estudado pelos autores acima citados faz uso de antisolventes, o que não é o caso dos presentes exemplos. Mesmo assim, pode-se fazer um paralelo entre estes exemplos e aqueles apresentados na literatura. De acordo com os autores, à medida que a concentração é aumentada, o jato em expansão fica mais viscoso, fazendo com que se formem fibras preferencialmente. Quando a concentração é baixa, devido à pouca massa de polímero presente, ocorre um "espalhamento" das partículas poliméricas que precipitam independentemente uma das outras. Quando a concentração de polímero é alta, além do jato ser mais viscoso - propiciando uma maior proximidade e coalescência das partículas de polímero, favorecendo o formato de estruturas fibrosas - a maior quantidade de polímero faz com que as partículas depositem-se umas sobre as outras. Associado ao fato de que as partículas poliméricas possuem um pouco de solvente condensado, ocorre a aglomeração das partículas, resultando em morfologias do tipo cachos de partículas. Este efeito de aglomeração de partículas poliméricas também foi observado por Mawson et al. (1997), ao estudarem a precipitação com fluidos antisolventes. Os autores minimizaram este efeito com a adição de surfactantes.

As temperaturas de pré-expansão e da célula também exerceram um efeito positivo (quanto maior a temperatura mais longe de esferas não aglomeradas) e bem significativo sobre a morfologia das partículas. Pode ser observado que ambas as variáveis possuem magnitude dos efeitos similares e, desta forma, a interpretação física do efeito pode ser tida como a mesma para as duas variáveis. Mawson et al. (1987) estudaram a precipitação de sistemas poliméricos e observaram que existe uma correlação entre a

temperatura de pré-expansão e a morfologia das partículas precipitadas. De acordo com os autores, quando a temperatura está próxima da temperatura de amolecimento do polímero, o mesmo pode precipitar, inicialmente, como líquido antes de se solidificar, favorecendo assim o alongamento e estabilização do jato no formato de fibras. Os resultados observados nos exemplos apresentados estão de acordo com esta possível explicação proposta por Mawson et al. Tom et al. (1994) ao estudarem a precipitação de poli L-ácido láctico, observaram que menores temperaturas de pré-expansão favorecem a formação de esferas, justificando que maiores densidades nos sistemas em expansão favoreceriam a formação de sistemas particulados frente a morfologias do tipo fibras.

Outra possível explicação para o efeito das temperaturas de pré-expansão e da célula pode ser fundamentada nos comportamento de fases dos sistemas poliméricos que estão sendo investigados. Em temperaturas altas, o sistema está longe do limite de cristalização do polímero. Assim, à medida que a solução vai expandindo (redução da pressão) o sistema entra na região de duas fases líquidas, o que favorecem a coalescência das partículas de polímero antes das mesmas encontrarem o limite de solidificação do polímero. Tal fato pode levar à formação de partículas alongadas e/ou fibras (rota a na Figura 14). Quando a temperatura está próxima do limite de solidificação, pode ocorrer que o sistema cruze este limite antes de alcançar a região de duas fases e, por conseguinte, favoreça a formação de partículas independentes (rota b na Figura 14).

O efeito do diferencial entre a pressão de trabalho e aquela de equilíbrio, apesar de fraca, mostrou-se negativa, ou seja, quanto mais longe se está da pressão

de transição, mais próximo de um formato esférico e não aglomerado são as partículas produzidas. Lele e Shine (1992, 1994) também observaram esta tendência ao estudarem a precipitação de partículas poliméricas a partir de fluidos supercríticos. Os autores correlacionaram este efeito com o diagrama de fases dos sistemas em estudo. Por exemplo, a rota a na Figura 14 poderia ser relacionada a um ΔP pequeno, onde o sistema entraria na região de duas fases e favoreceria a formação de partículas alongadas e/ou fibras. Por outro lado se esta rota a começasse em uma pressão maior (ΔP maior), provavelmente ela não entraria na região de duas fases, o que favoreceria a formação de partículas.

Tom et al. (1994) investigaram o efeito da razão L/D dos capilares durante a precipitação de poli(L-ácido láctico). Os autores encontraram que tal variável influencia fortemente a morfologia das partículas precipitadas, em função deste ser um meio para controlar a expansão. Este efeito não foi verificado nos exemplos apresentados, sendo que esta variável mostrou-se não significativa para os resultados. Novamente é importante notar que as faixas de concentração avaliadas são bem diferentes. Também o diâmetro dos capilares estudado pelos autores (30 e 50 μm) são menores do que aqueles aplicados nos exemplos apresentados (100 μm). Nas condições usadas como exemplo foram testados inicialmente diâmetros menores, porém, devido às concentrações altas de polímero, freqüentemente ocorriam entupimentos dos capilares. Conclui-se que o uso de concentrações de polímero maiores requerem o uso de capilares de maior diâmetro, para que se evitem entupimentos.

Analisando a Tabela 9 observa-se que todos os efeitos de interação entre as variáveis são fracos. A

literatura aponta que frequentemente estes efeitos são correlacionados. Mohamed et al. (1989) encontraram fortes efeitos de interação entre a temperatura de pré-expansão e a concentração de naftaleno precipitado a partir de uma
5 solução com dióxido de carbono. Tom et al. (1994) também encontraram efeitos de interação entre a razão L/D e a temperatura de pré-expansão.

A partir da análise dos efeitos das variáveis investigadas nesta etapa, pode-se dizer que as melhores
10 condições para a formação de partículas não aglomeradas e de formato o mais esférico possível são: temperaturas baixas, qualquer razão L/D, concentração de polímero baixa e delta P alto. Como os efeitos de interação entre as variáveis não são fortes nos exemplos considerados, mais
15 dois exemplos são mostrados para completar um plano fatorial completo para as variáveis L/D e Delta P, mantendo fixas as temperaturas e concentração de polímero em seus níveis inferiores. A Figura 15 apresenta fotografias selecionadas destes exemplos adicionais.

20 Observa-se na Figura 15 que as morfologias são muito similares. Nos experimentos onde o Delta P é pequeno (20 atm), algumas partículas alongadas estão presentes, o que não acontece quando o Delta P é grande (70 atm), para ambos os valores de L/D. A respeito do tamanho das
25 partículas observa-se que os mesmos são parecidos nos dois exemplos adicionais. Para as condições 2 e 18 (melhores condições de acordo com as respostas do planejamento experimental), observam-se partículas entre 1 e 3 micras de tamanho. É importante salientar que a Figura 15 mostra
30 fotografias (MEV) de partículas formadas com coleta a 7 cm de distância do capilar para temperaturas da célula e de pré-expansão de 100° C e concentração de polímero de 0.1% em peso. (a)-Exemplo 1 (L/D=100 e DeltaP=20 atm) com ampliação de 2000X; (b)- Exemplo 2 (L/D=250 e DeltaP=70

atm) com ampliação de 7500X; (c)-Exemplo 18 (L/D=100 e DeltaP=70 atm) com ampliação de 5000X. (d)-Exemplo 19 (L/D=250 e DeltaP=20 atm) com ampliação de 2000X.

Concentrações e Diâmetro do Capilar Elevados

- 5 Como citado anteriormente, tendo em vistas o scale up do processo, é interessante que a concentração de polímero e que o diâmetro do capilar sejam mais elevados. Com base nos resultados mostrados anteriormente, verifica-se que os efeitos de interação entre as variáveis podem ser
- 10 muito fracos. Desta forma algumas variáveis são fixadas em exemplos adicionais. As temperaturas da célula e de pré-expansão são mantidas em 100°C por ser o valor que fornece os melhores resultados nos exemplos iniciais. Também, esta temperatura é atraente para o processo de polimerização de
- 15 olefinas com catalisadores metalocênicos. A razão L/D, que não parece apresentar efeito significativo é fixada em 100 para todos os experimentos. O Delta P entre a pressão de expansão e aquela de equilíbrio é fixada em 70 atm. Assim, analisam-se dois diâmetros de capilar maiores: 184 e 324 μm
- 20 e uma concentração de polímero de 3 % em peso. Todas as coletas são realizadas diretamente sobre o cilindro de análise do MEV e a uma distância de 7 cm.

- A Figura 16 ilustra o efeito do diâmetro do capilar (ϕ_{cap}) sobre a morfologia das partículas precipitadas. Para todos os diâmetros, ocorre a aglomeração
- 25 das partículas de polímero, o que, como citado anteriormente, está indicando a presença de solvente que condensa juntamente com as partículas que estão precipitando. Pode ser observado que à medida que o
- 30 diâmetro é aumentado, ocorre uma maior formação de fibras. Tom et al. (1994) encontraram que o diâmetro de 30 μm favorece a formação de microesferas frente a um diâmetro de

50 μm , mantendo uma mesma razão L/D, mas não foi observada a presença de fibras em nenhuma das condições investigadas naquele trabalho. Porém as concentrações em foco naquele estudo são cerca de 50 vezes menores do que aquelas utilizadas nos exemplos aqui mostrados.

A figura 17 apresenta a morfologia do polipropileno comercial que é precipitado a partir de uma solução com 97 % em peso de n-butano. Pode ser observado que, mesmo em temperaturas baixas, a tendência para a formação de fibras é prontamente observada. Como discutido na seção anterior, tal efeito é devido a maior viscosidade do jato que faz com que as partículas de polímero com solvente condensado se aglutinem e, quando ocorre o brusco resfriamento da solução, resulte em morfologias preferencialmente do tipo fibras.

A Figura 16 mostra fotografias (MEV) de partículas formadas com coleta a 7 cm de distância do capilar para temperaturas da célula e de pré-expansão de 100°C; Delta P de 70 atm e concentração de polímero de 1% em peso. (a1-a2)-Exemplo 9 (L/D=100 e $\phi_{\text{cap}}=100\mu\text{m}$) com ampliação de 750 e 3500X, respectivamente; (b1-b2)-Exemplo 24 (L/D=100 e $\phi_{\text{cap}}=184\mu\text{m}$) com ampliação de 100 e 1500X, respectivamente; (c1-c2)-Exemplo 28 (L/D=100 e $\phi_{\text{cap}}=324\mu\text{m}$) com ampliação de 150 e 1000X, respectivamente.

A Figura 17 apresenta fotografias (MEV) de partículas formadas com coleta a 7 cm de distância do capilar para temperaturas da célula e de pré-expansão de 100°C; Delta P de 70 atm; diâmetro do capilar de 184 μm e razão L/D de 100 para uma concentração de polímero de 3% em peso. (a)-ampliação de 350X; (b)-ampliação de 1000X.

Vê-se, portanto, que o uso de capilares de maior diâmetro pode impor a necessidade de usar menores

concentrações de polímero, quando se deseja evitar a formação de fibras.

Influência do Sistema de Coleta

Para avaliar a influência do sistema de coleta sobre a morfologia das partículas, são mostrados alguns exemplos adicionais. O primeiro exemplo consiste em coletar as partículas diretamente sobre o cilindro de análise do MEV a uma distância maior a partir do capilar (15 cm), já que pode ser observada uma diferença grande entre as distâncias de 2 e 7 cm. É também mostrado o efeito de coleta sobre um vidro de relógio. Alguns trabalhos da literatura (por exemplo, Tom et al., 1994; Lele e Shine 1994; Mohamed et al., 1989; Kikic et al., 1997) reportaram o uso deste aparato para a coleta das partículas precipitadas no processo de RESS.

Foi observado nos exemplos iniciais que, para concentrações de polímero maiores, as partículas podem se aglomerar. Este efeito foi atribuído à presença de solvente condensado juntamente com as partículas precipitadas, o que pode causar sua coalescência e/ou aglomeração. Desta forma, alguns exemplos adicionais são mostrados para a coleta das partículas em um banho de água. A coleta em água é uma espécie de mescla entre os processos de RESS e daquele que utiliza fluidos antisolventes.

A Figura 18 apresenta fotografias de uma mesma condição experimental onde as partículas são coletadas de diferentes formas. A Figura 18 mostra fotografias (MEV) de partículas formadas para temperaturas da célula e de pré-expansão de 100°C; Delta P de 70 atm; diâmetro do capilar de 100µm e razão L/D de 100 e concentração de polímero de 1% em peso. (a1-a2) coleta no cilindro a 2cm com ampliação de 500 e 1000X, respectivamente; (b1-b2) coleta no cilindro

a 7cm com ampliação de 1000 e 150X, respectivamente; (cl-c2) coleta a 15 cm do cilindro com ampliação de 1000 e 5000X, respectivamente.

Pode ser observado na Figura 18 que a altura da
5 coleta influencia fortemente a morfologia das partículas precipitadas. A 2 cm de distância do capilar, as partículas coletadas são coalescidas, formando uma mescla de partículas e filmes. A 7 cm os filmes não estão mais presentes, porém as partículas estão aglomeradas e a 15 cm
10 as partículas ainda encontram-se aglomeradas, porém numa intensidade bem menor. Estes fatos indicam que à medida que o jato se distancia do capilar vai ocorrendo a perda de solvente que condensou logo após a saída do capilar devido ao efeito Joule-Thompson na expansão. Esta perda de
15 solvente é função do aquecimento gradual que ocorre com o fluido (contato com o meio ambiente) à medida que o mesmo se distancia do capilar. Outro aspecto que contribui para uma menor aglomeração é a sobreposição de partículas; ou seja, a 2 cm de distância do capilar existem várias camadas
20 de partículas que vão se sobrepondo umas sobre as outras. Estas camadas, de acordo com o discutido anteriormente, possuem bastante solvente condensado, o que favorece a formação de filmes e coalescência entre as partículas. A 15 cm do capilar existe menos solvente condensado. Aliado a
25 isto, devido ao jato ter um formato cônico, a quantidade de partículas que deposita sobre o cilindro é bem menor, o que faz com que a sobreposição de camadas seja menos intensa. Desta forma a aglomeração e/ou coalescência entre as partículas é grandemente diminuída. As diferentes
30 morfologias entre todas as alturas podem então ser resultado destes dois efeitos: sobreposição de camadas e quantidade de solvente condensado.

A Figura 19 apresenta o efeito de coletar as partículas em diferentes aparatos, mantendo a altura da

coleta em torno de 15 cm. Os aparatos testados foram, diretamente sobre o cilindro, um vidro de relógio e a coleta em água. Pode ser observado que, a exemplo da distância a partir do capilar, a "anteparo" para a coleta também influencia a morfologia das partículas precipitadas. Na coleta diretamente sobre o cilindro, aglomerados de partículas e partículas alongadas estão presentes, como já tinha sido mostrado na Figura 18. Quando as partículas são coletadas sobre um vidro de relógio, pode ser observado que as mesmas são menos aglomeradas do que quando coletadas sobre o cilindro.

A Figura 19 mostra fotografias (MEV) de partículas formadas para temperatura da célula de 100°C; temperatura de pré-expansão de 125°C; Delta P de 70 atm; diâmetro do capilar de 100µm; razão L/D de 100; concentração de polímero de 1% em peso e distância da coleta de 15 cm. (a1-a2) coleta no cilindro com ampliação de 750 e 5000X, respectivamente; (b1-b2) coleta no vidro de relógio com ampliação de 750 e 3500X, respectivamente; (c1-c2) coleta em água com ampliação de 750 e 7500X, respectivamente.

As fotografias da coleta em água (Figura 19c1 e 19c2) apresentam efeitos bem interessantes. Primeiramente, pode ser observado que as partículas são praticamente não aglomeradas, uma vez que o meio que envolve as partículas precipitadas rapidamente "absorve" o solvente que está condensado nas partículas e evita que as mesmas se aglomerem. Também, devido à alta tensão superficial da água, a mesma age como um meio para estabilizar as partículas, impedindo que as mesmas aglomerem. Outro aspecto observado é que, quando coletadas em água, as partículas são muito mais porosas, fato este extremamente atraente quando se vislumbra a aplicação destas partículas como suportes catalíticos. A porosidade das partículas

confirma que existe solvente condensado nas partículas de polipropileno que precipitam. Como a água é um não solvente para o polímero, o que acontece é uma migração do n-butano para a água que está em excesso. Esta migração (difusão do solvente) causa a porosidade das partículas. Esta porosidade em partículas poliméricas foi já observada em processos que utilizam fluidos supercríticos como antissolventes.

Outro aspecto importante observado, diz respeito ao tamanho das partículas que estão sendo precipitadas. Analisando a Figura 19c1, vê-se que a distribuição de tamanhos é estreita, contendo partículas que giram em torno de 1 até 5 micra. O importante é que não há partículas menores do que 1 micra e nem partículas muito grandes (maiores do que 5 micras). Este é outro aspecto extremamente atraente para a formulação de suportes catalíticos para reações de polimerização de olefinas. Resultados semelhantes podem ser obtidos quando as partículas são precipitadas sobre outros meios fluidos, que não água.

Influência da Temperatura de pré-expansão, do tipo de Polímero e do Solvente

Considerando que para o processo de polimerização de olefinas a temperatura usualmente não deve exceder em muito 100°C, a temperatura da célula foi fixada no limite inferior e foi investigado o efeito da temperatura de pré-expansão. O Delta P foi fixado em 70 atm; o diâmetro do capilar em 184 µm; a razão L/D em 100; a concentração de polímero foi investigada em 0.1 e 1 % em peso de polímero. Todas as coletas foram realizadas a 15 cm do capilar e dentro de um banho contendo água. Fixadas estas condições, partículas foram coletadas em temperaturas de pré-expansão

de 100, 110, 120, 130 e 150 °C.

Todos os exemplos apresentados até aqui foram realizados com o polipropileno comercial. O efeito do tipo do polímero foi avaliado empregando o polipropileno metalocênico. Para tal fixou-se as variáveis Delta P (70 atm), diâmetro do capilar (184µm), razão L/D (100), temperatura da célula (90°C), concentração de polímero (1% em peso) e coleta a 15 cm em água. Para verificar o efeito da temperatura de pré-expansão, apresentam-se exemplos em que esta variável flutua em 4 níveis: 90; 105; 120; e 140 °C. É importante notar que o comportamento de fases em sistemas envolvendo o polipropileno M (Dariva et al., 2000b) indicaram que a temperatura em que o sistema cruza o limite de solidificação para este polímero é diminuída em cerca de 10°C quando comparada àquela obtida para o polipropileno comercial. Desta forma a temperatura da célula foi fixada em 90°C e o nível inferior da temperatura de pré-expansão também foi fixada em 90°C. Novamente, esta temperatura é mais atraente tendo em vistas a reação de polimerização de olefinas. Os resultados obtidos confirmam os já apresentados anteriormente, quando das diferentes morfologias que podem ser obtidas e à existência de uma região ótima para a produção de microesferas controladas.

O efeito do solvente foi avaliado empregando propano como solvente e utilizando o polipropileno M. Fixou-se as seguintes variáveis: Delta P (20 atm - Pressão de trabalho de 220 atm), diâmetro do capilar (184µm), razão L/D (100), temperatura da célula (100°C), concentração de polímero (1% em peso) e temperatura de pré-expansão (100°C). Como o propano tem uma pressão de vapor bem maior do que a do n-butano (em condições ambientes a pressão de vapor do propano gira em torno de 9 atm), investigou-se o efeito da coleta. O objetivo é verificar se as mesmas

tendências observadas para o n-butano no que diz respeito à condensação do solvente se repetem, sendo que, os resultados obtidos confirmam os já apresentados anteriormente, quando das diferentes morfologias que podem ser obtidas e à existência de uma região ótima para a produção de microesferas controladas.

REIVINDICAÇÕES

1- "Processo de Obtenção de Catalisador Utilizando Fluidos Supercríticos e/ou Fluidos a Altas Pressões", caracterizado por obter o catalisador suportado em uma única

5 etapa, conforme abaixo:

(a) preparo de uma mistura de polímero ou copolímero ou mistura de polímeros, em um solvente ou mistura de solventes, contendo ou não um ou mais surfactantes e/ou agentes de estabilização, incluindo possivelmente um ou mais reagentes
10 para formação do polímero in-situ no vaso de reação, a temperatura que varia na faixa de -50°C a 200°C, pressão que varia de 10atm a 1500atm, com concentração de polímero que pode variar de 0% a 10% em massa e concentrações dos demais constituintes de 0% a 100% em massa, concentrações do
15 catalisador químico de 0% a 10% em massa. (b) expansão da mistura para um segundo vaso, mantido a uma temperatura que varia de -50°C a 200°C, pressão que varia de 0atm a 200atm, que pode conter ou não um solvente líquido ou mistura de solventes, contendo ou não os reagentes da polimerização,
20 através de uma linha tubular de expansão, cujo comprimento depende da escala de produção e cujo diâmetro pode estar na faixa de 10µm a 10cm.

2- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por temperatura que varia preferencialmente na
25 faixa de 40°C a 90°C para ambos os vasos.

3- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por pressão que varia preferencialmente na
faixa de 40atm a 200atm para ambos os vasos.

4- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por concentração de polímero que pode variar preferencialmente na faixa de 0,5% a 5% em massa no vaso 1.

5- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por concentrações de catalisador químico preferencialmente variando entre 0% a 0,5% em massa no vaso 1.

6- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uso de surfactantes e/ou agentes de estabilização como sais orgânicos de cadeia alifática, copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de álcool vinílico, derivados de celulose, copolímeros de monômeros acrílicos e metacrílicos, dentre outros.

7- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por uso de um sistema de aquecimento para controlar a temperatura de expansão e impedir o congelamento.

8- "Processo de Obtenção de Catalisador Utilizando Fluidos Supercríticos e/ou Fluidos a Altas Pressões", caracterizado por obter o catalisador suportado em duas etapas, conforme abaixo:

(a) o primeiro vaso opera em conformidade com a reivindicação 1, sem a adição do catalisador; (b) o segundo vaso opera em série com o primeiro e é utilizado para a impregnação do catalisador sobre as partículas poliméricas nele coletadas após a expansão do fluido supercrítico e/ou fluido a alta pressão do primeiro vaso através da linha de expansão. O segundo vaso pode conter ou não uma mistura de polímero ou copolímero ou mistura de polímeros, em um solvente ou mistura de solventes, contendo ou não um ou mais surfactantes e/ou agentes de estabilização, incluindo possivelmente um ou mais

reagentes para formação do polímero in-situ no vaso de reação, a temperatura que varia na faixa de -50°C a 200°C , pressão que varia de 0atm a 1500atm, com concentração de polímero que pode variar de 0% a 10% em massa e concentrações dos demais constituintes de 0% a 100% em massa, concentrações do catalisador químico de 0% a 10% em massa.

9- "Processo" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por temperatura que varia preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C no vaso 2.

10- "Processo" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por pressão que varia preferencialmente na faixa de 0atm a 50atm no vaso 2.

11- "Processo" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por concentração de polímero que pode variar preferencialmente na faixa de 0% a 5% em massa no vaso 2.

12- "Processo" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por concentrações de catalisador químico preferencialmente variando entre 0% a 0,5% em massa no vaso 2.

13- "Processo" de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por uso de surfactantes e/ou agentes de estabilização como sais orgânicos de cadeia alifática, copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de álcool vinílico, derivados de celulose, copolímeros de monômeros acrílicos e metacrílicos, dentre outros.

14- "Processo de Obtenção de Catalisador Utilizando Fluidos Supercríticos e/ou Fluidos a Altas Pressões", caracterizado por obter o catalisador suportado em três etapas, conforme abaixo:

(a) o primeiro vaso opera em conformidade com a reivindicação 1, sem a adição do catalisador; (b) o segundo vaso opera em série com o primeiro e é usado para coletar e/ou formar as partículas de polímero após a expansão do fluido supercrítico e/ou fluido a alta pressão do primeiro vaso através da linha de expansão; (c) o terceiro vaso opera em série com o segundo e é utilizado para a impregnação do catalisador sobre as partículas poliméricas coletadas no segundo vaso. O segundo e o terceiro vasos operam em conformidade com a reivindicação 7.

15- "Processo de Polimerização" caracterizado pelo acoplamento em série de quaisquer dos processos de obtenção do catalisador, descritos nas reivindicações 1 a 14, com um reator de polimerização que recebe as partículas de catalisador suportado preparados in-situ.

16- "Processo" caracterizado pela substituição de quaisquer dos vasos situados após a linha de expansão, como descrito nas reivindicações 1 a 15, por um reator de polimerização que recebe as partículas de catalisador suportado preparados in-situ.

17- "Processo" de acordo com as reivindicações 14 e 15, caracterizado por um reator que contém uma suspensão de catalisador suportado sobre uma fase líquida ou gasosa, em tanques agitados ou tubos, conduzindo reações de polimerização, com temperatura que varia na faixa de -50°C a 200°C, pressão que varia de 0atm a 1500atm, com concentração de polímero que pode variar de 0% a 60% em massa e concentrações dos demais constituintes de 0% a 100% em massa, concentrações do catalisador químico de 0% a 10% em massa.

18- "Processo" de acordo com as reivindicações 17, caracterizado por temperatura que varia preferencialmente na faixa de 40°C a 90°C no reator.

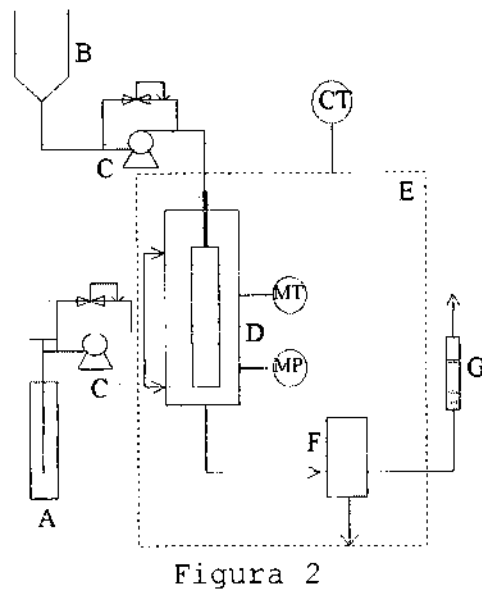
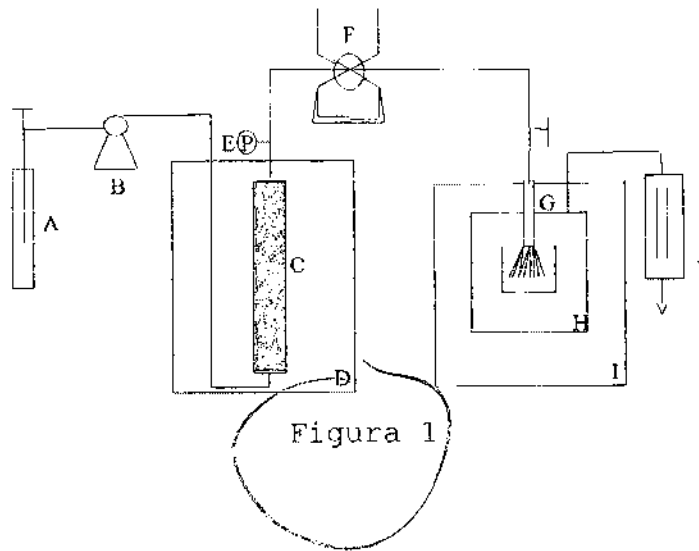
5 19- "Processo" de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por pressão que varia preferencialmente na faixa de 0atm a 50atm no reator.

20- "Processo" de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por concentração de polímero que pode variar preferencialmente na faixa de 30% a 50% em massa no reator.

10 21- "Processo" de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por concentrações de catalisador químico preferencialmente variando entre 0% a 0,5% em massa no reator.

15 22- "Uso" dos processos reivindicados, caracterizado por sua utilização em reações de polimerização diversas.

23- "Uso" de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por sua utilização preferencial em reações de polimerização de olefinas, diolefinas e suas misturas.

Figuras

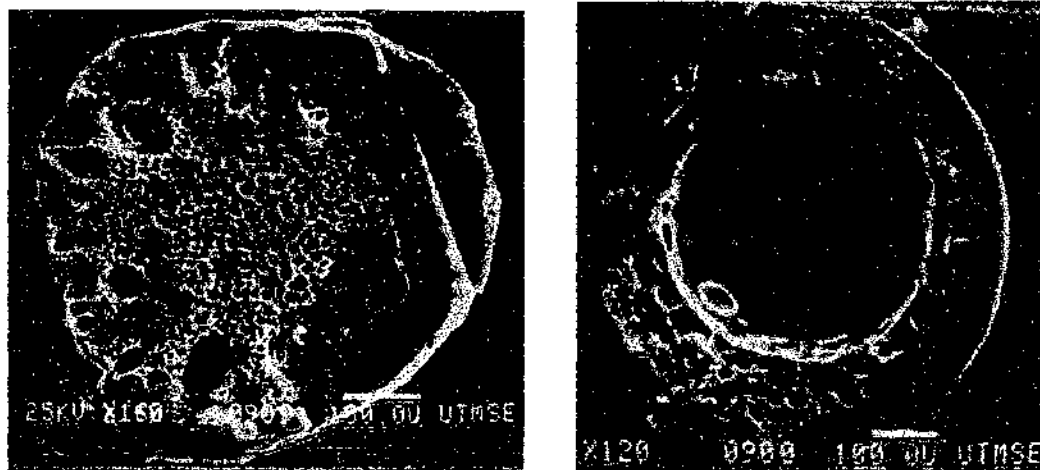


Figura 3

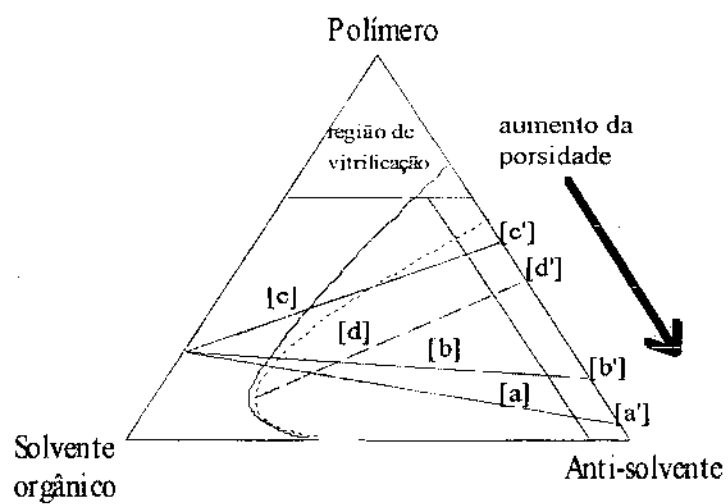


Figura 4

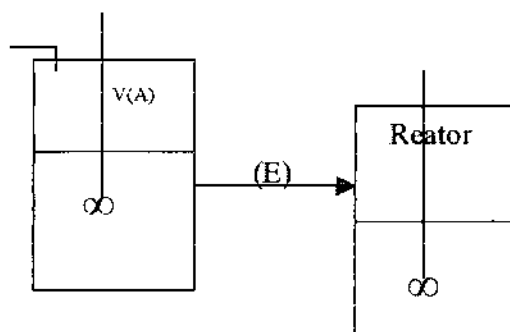


Figura 5

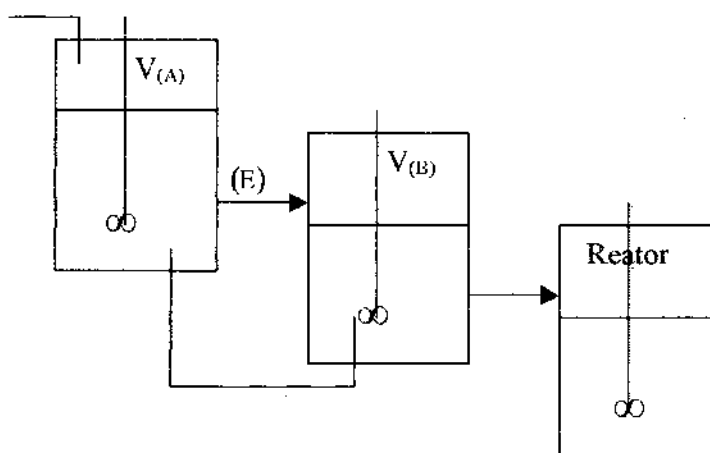


Figura 6

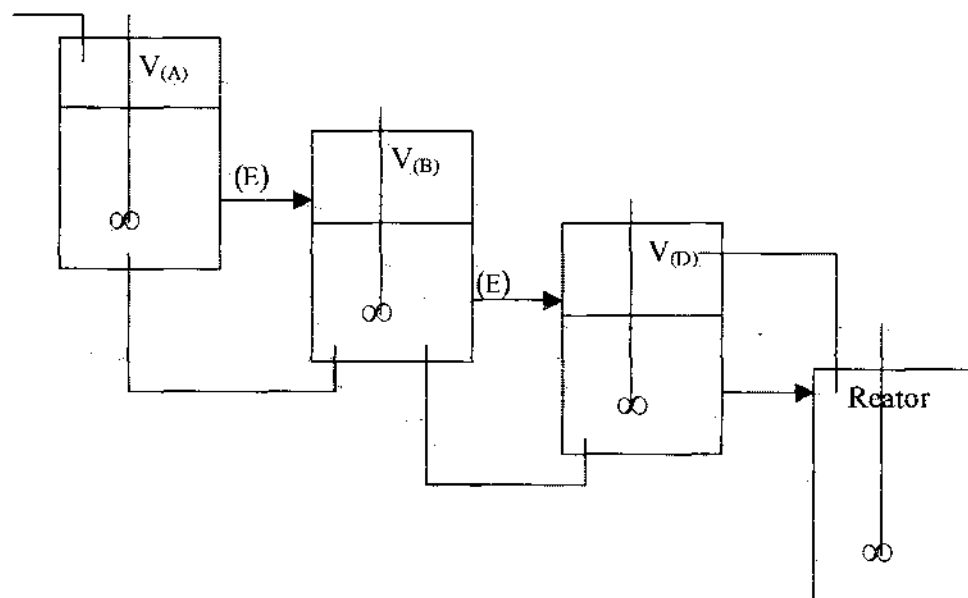


Figura 7

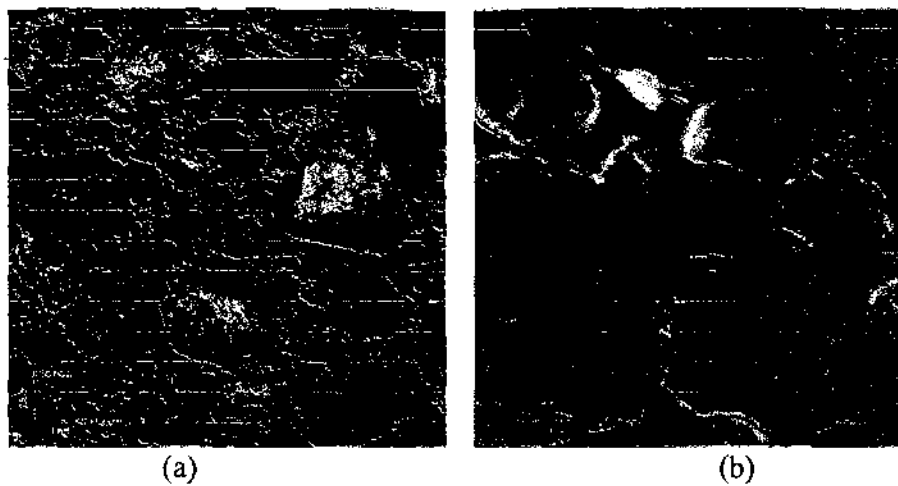


Figura 8

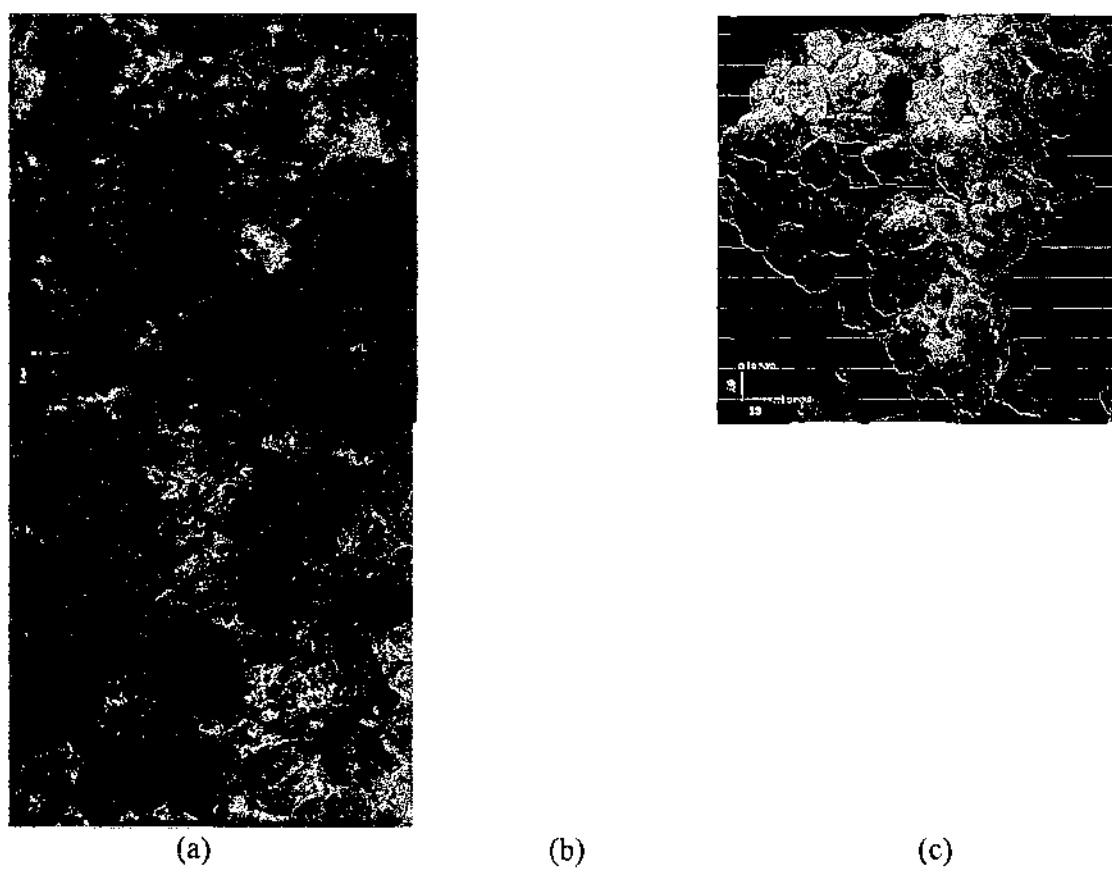


Figura 9

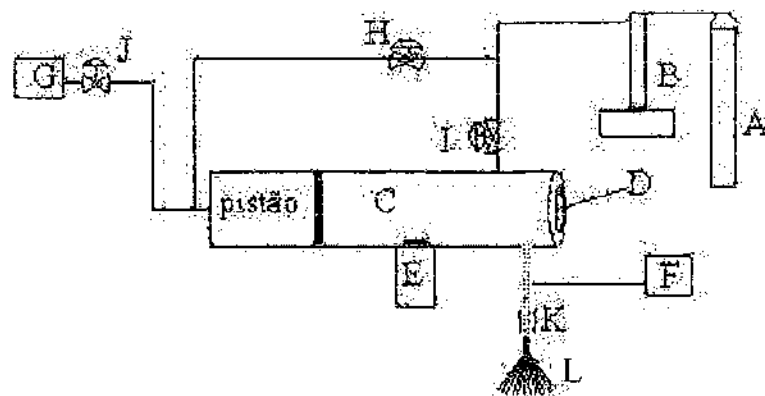


Figura 10

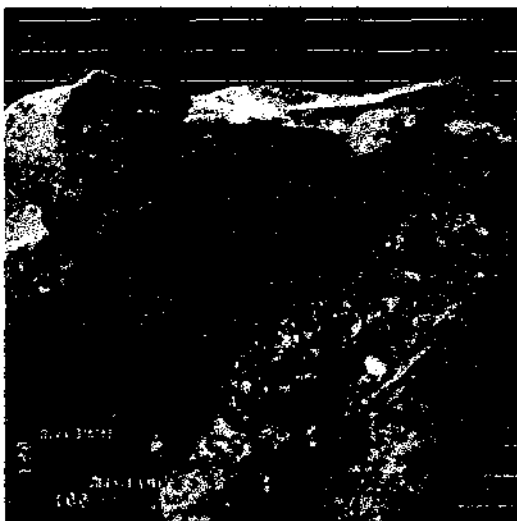
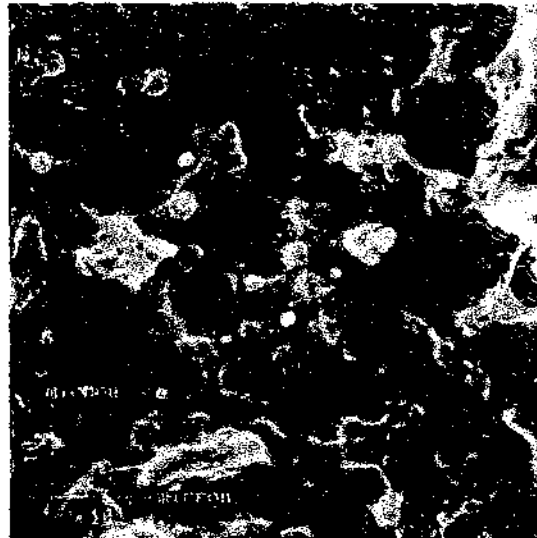
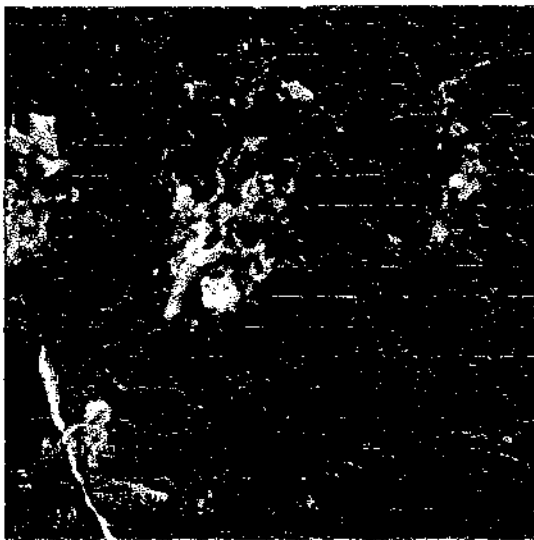


Figura 11

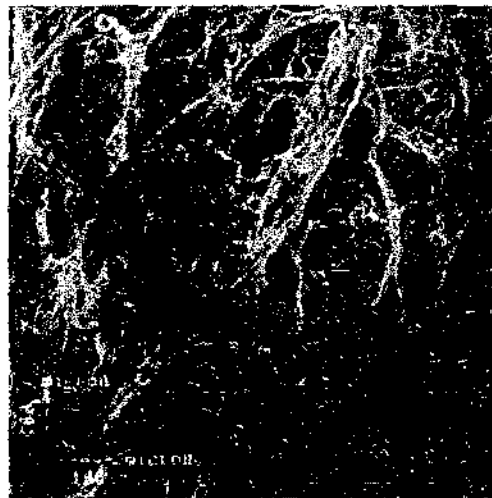
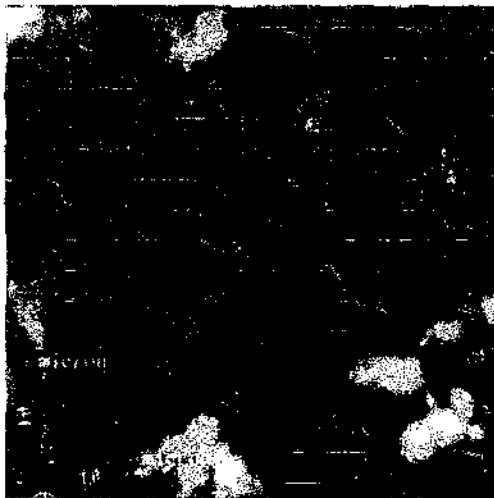
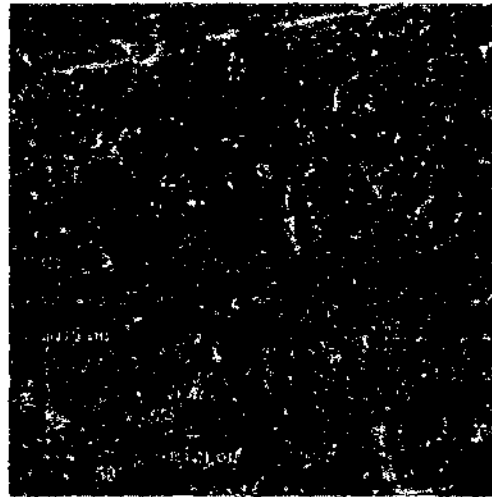
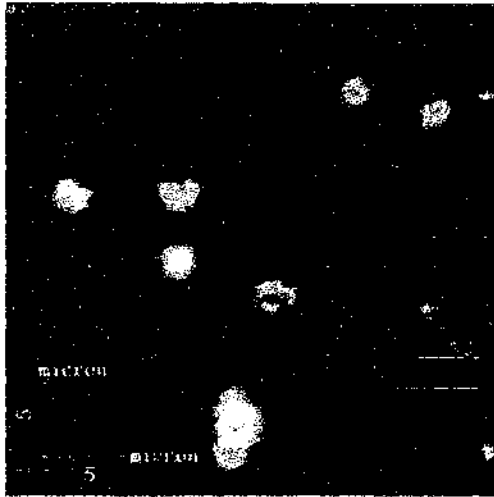


Figura 12

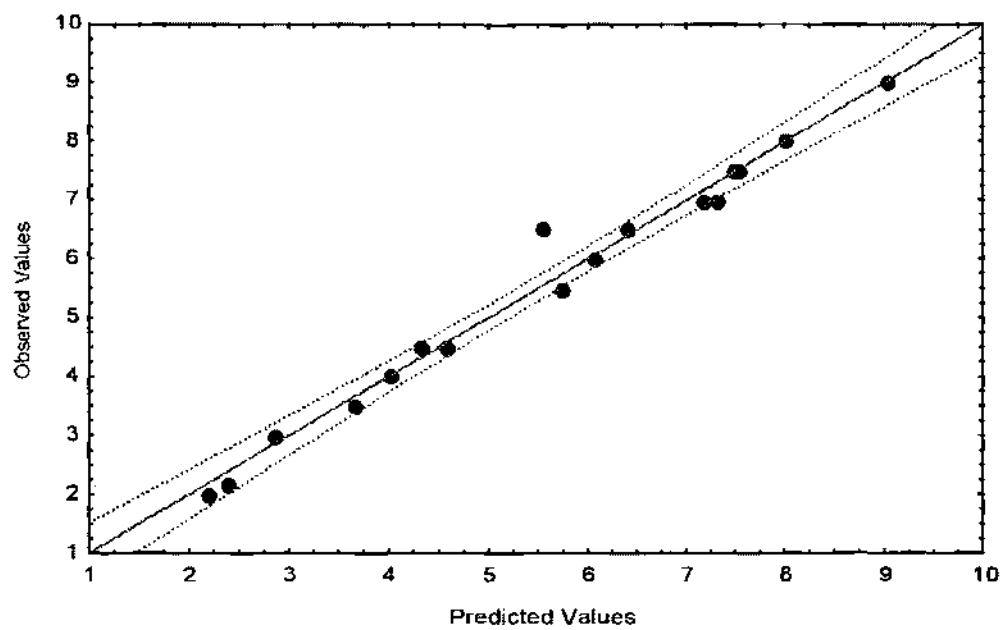


Figura 13

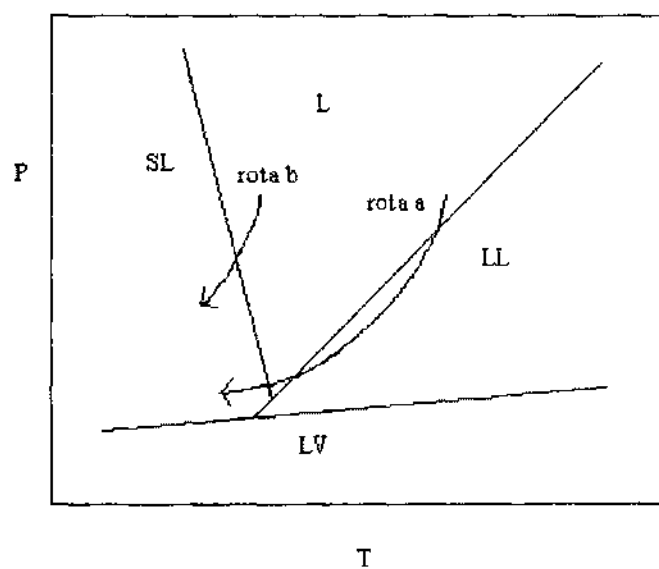


Figura 14

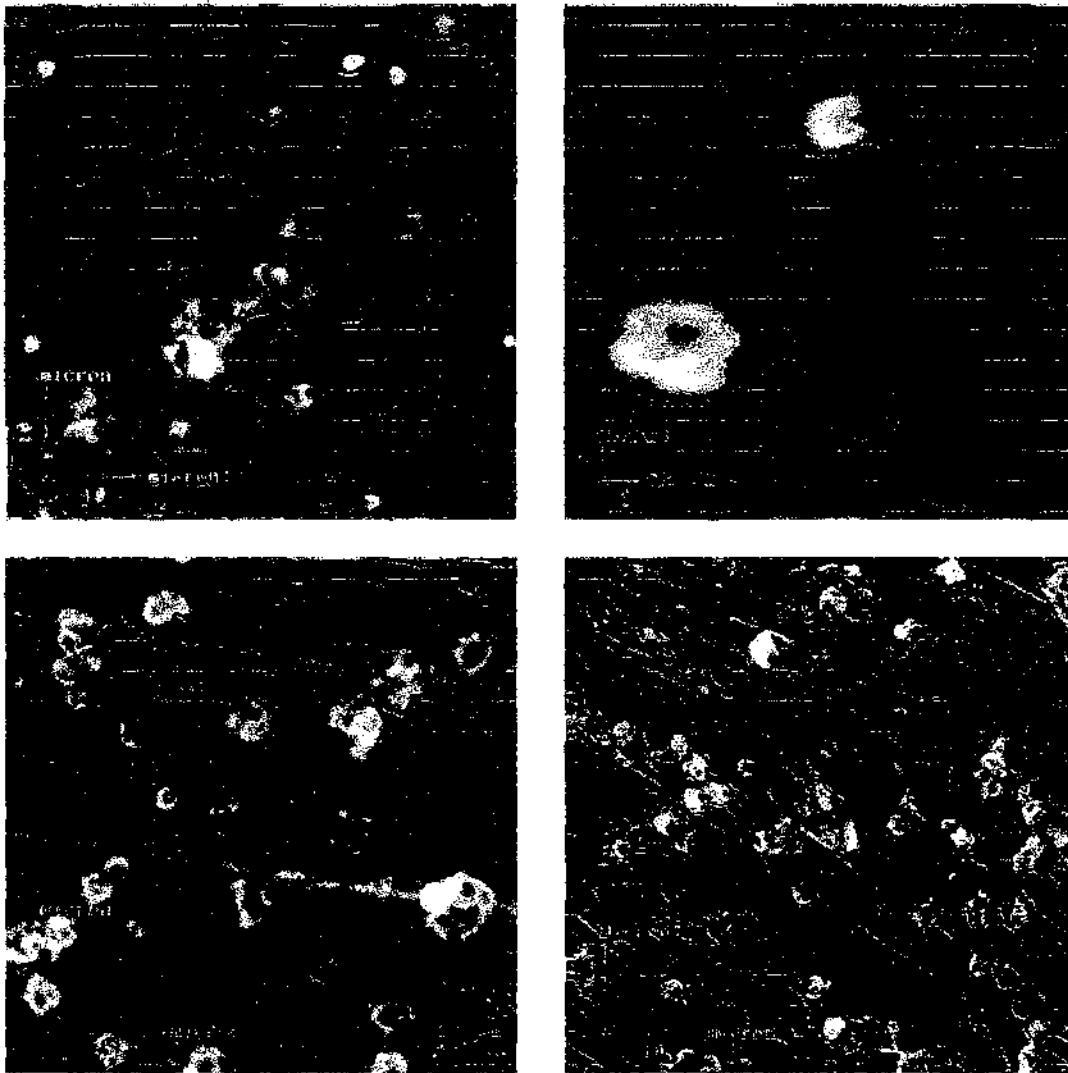


Figura 15

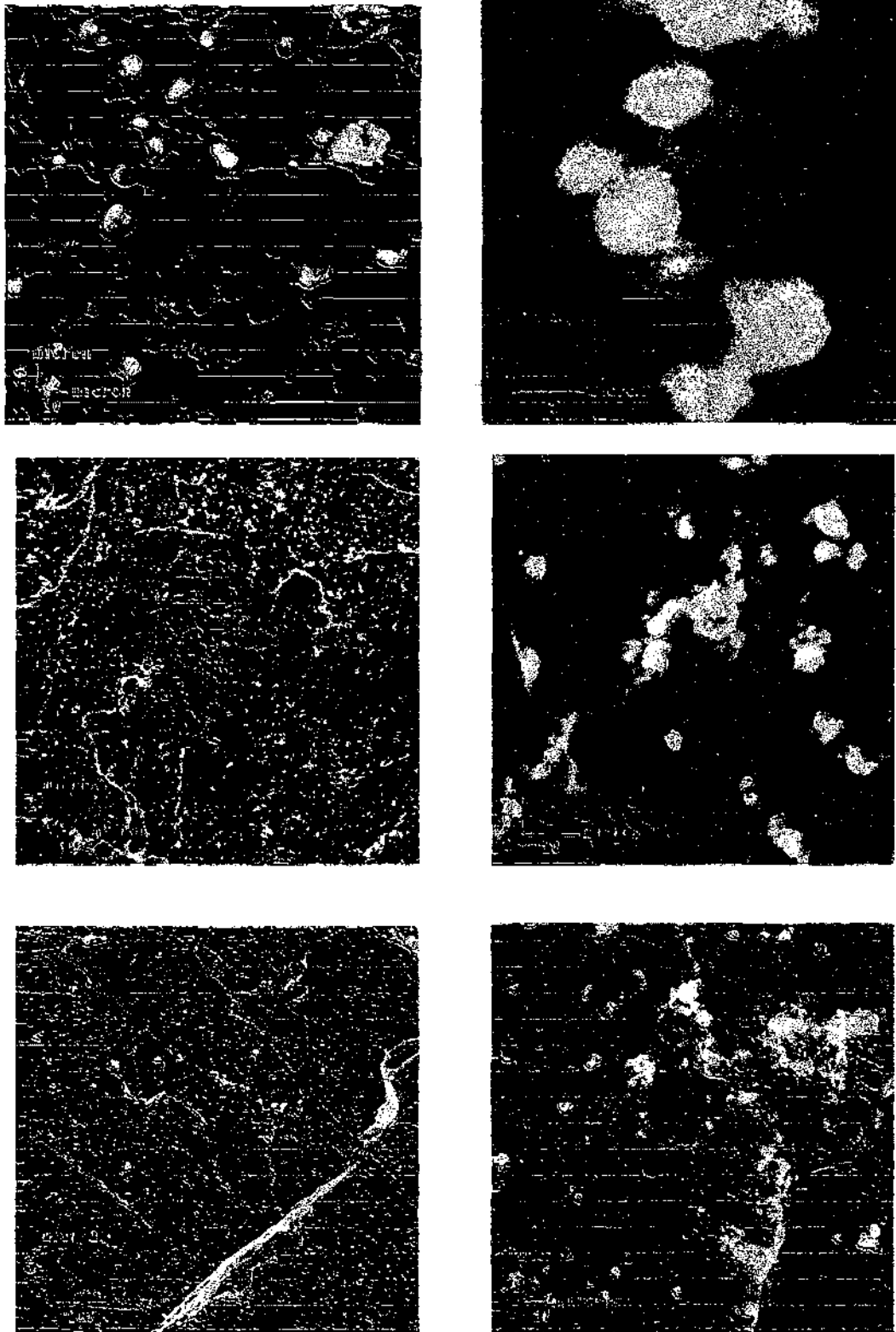
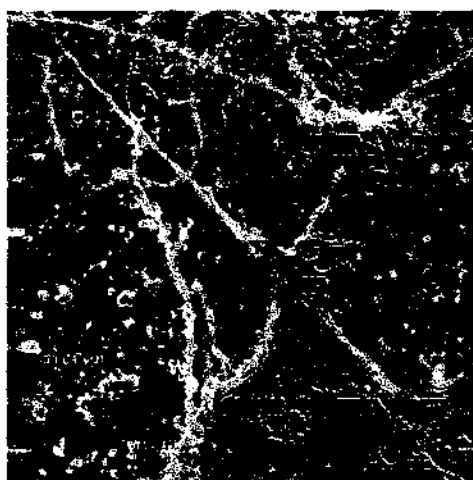
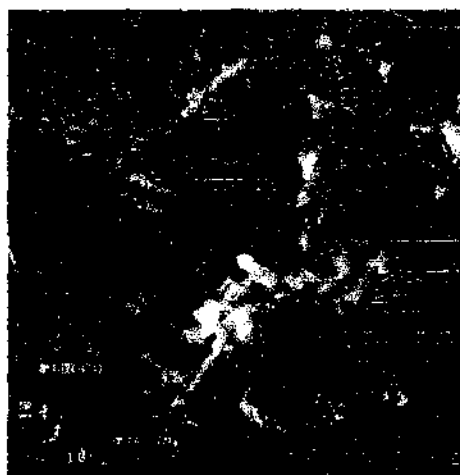


Figura 16

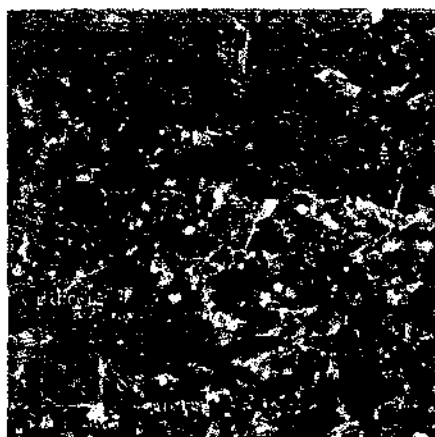


(a)

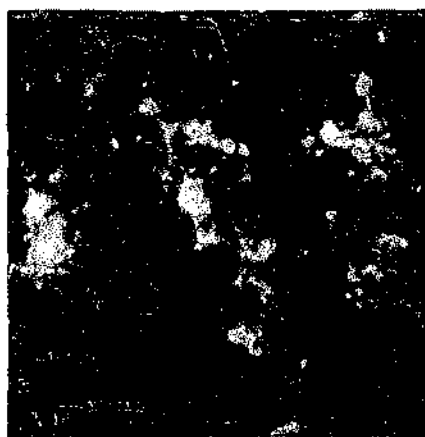


(b)

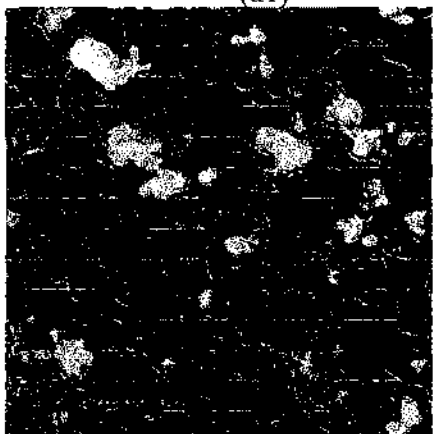
Figura 17



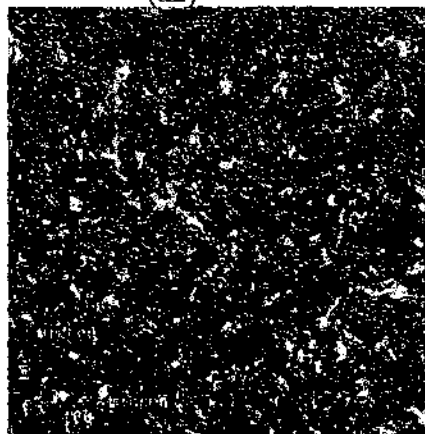
(a1)



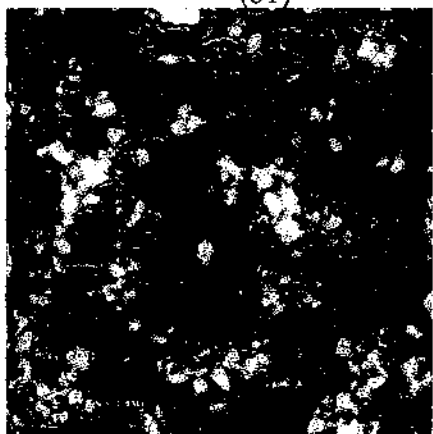
(a2)



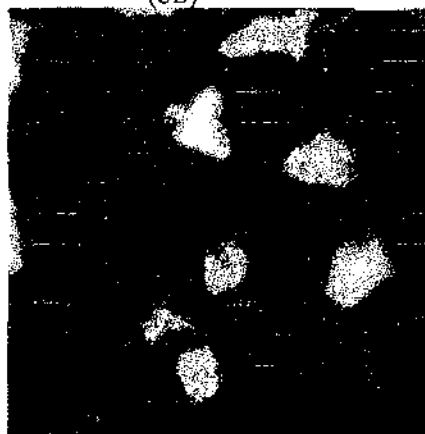
(b1)



(b2)

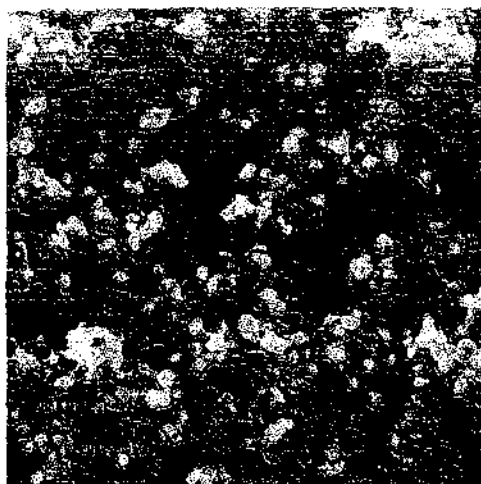


(c1)

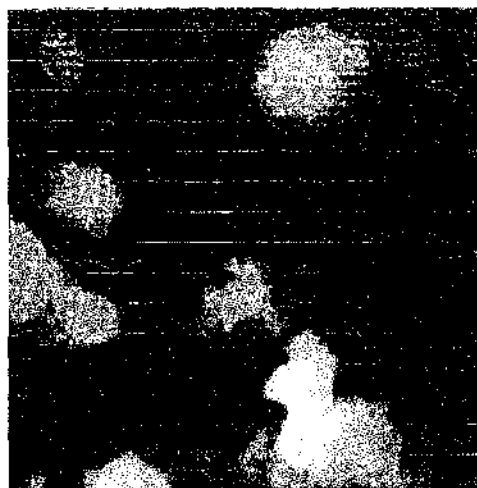


(c2)

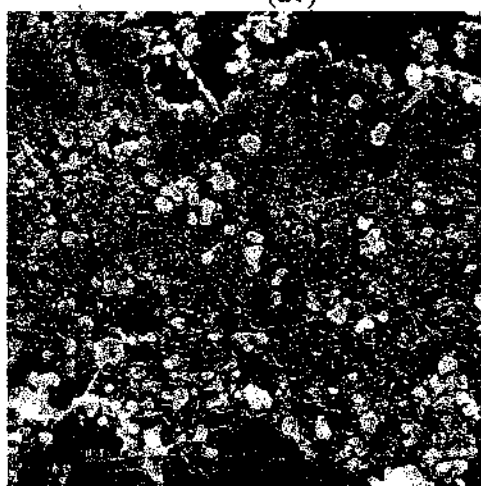
Figura 18



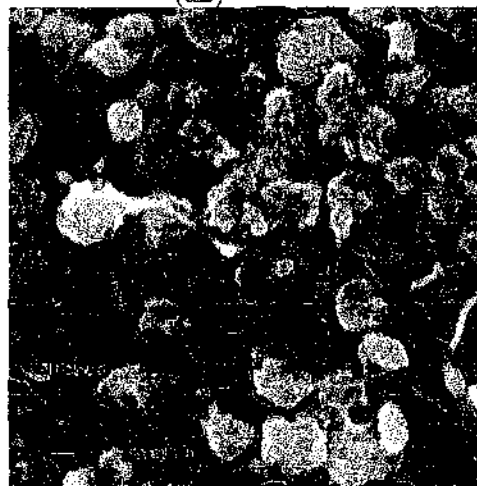
(a1)



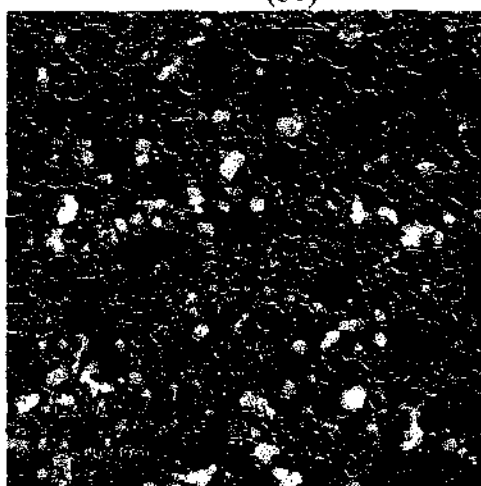
(a2)



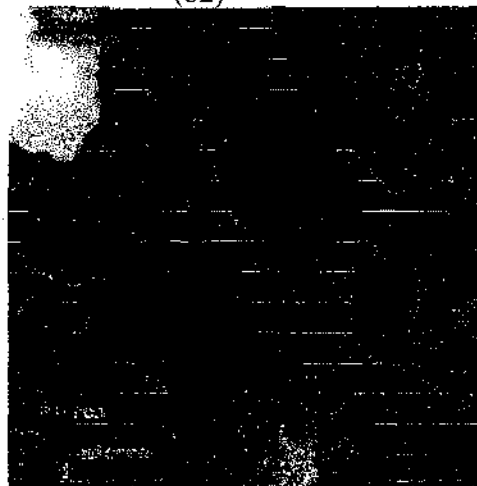
(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

Figura 19

PI0302178

RESUMO

Patente de Invenção para "Processo de Obtenção de Catalisador e de Polimerização Utilizando Fluidos Supercríticos e/ou Fluidos a Altas Pressões e seu Uso".

- 5 A inovação ora proposta descreve um processo de obtenção de catalisador químico suportado' em resina polimérica, com morfologia e distribuição de tamanhos controlados, utilizando fluidos supercríticos e/ou fluidos a altas pressões, seu uso na indústria de polimerização e
- 10 na indústria química em geral.